N° d'ordre : 155

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

PHAM VAN KHE

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
MAÎTRE EN CHIMIE
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C. N. R. S.

Etude de la photolyse de l'ammoniac en phase gazeuse à 2062 Å en présence d'isobutane

Soutenue le 7 décembre 1971, devant la Commission d'Examen :

M. R. LALANDE, Professeur ..... *Président.*
M. J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur .....
Mme C. VERMEIL, Maître de Recherche au C.N.R.S. .... *Examinateurs.*
M. R. LESCLAUX, Chargé de Recherche au C.N.R.S. ...
M. B. POQUET, S.C.P. - S.N.P.A. - PAU .....

— 1971 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543509_0019

N° d'ordre : 155

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

PHAM VAN KHE

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
MAÎTRE EN CHIMIE
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C. N. R. S.

Etude de la photolyse de l'ammoniac en phase gazeuse à 2062 Å en présence d'isobutane

Soutenue le 7 décembre 1971, devant la Commission d'Examen :

M. R. LALANDE, Professeur ..... *Président.*
M. J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur .....
M^me C. VERMEIL, Maître de Recherche au C.N.R.S. .... *Examinateurs*
M. R. LESCLAUX, Chargé de Recherche au C.N.R.S. ...
M. B. POQUET, S.C.P. - S.N.P.A. - PAU .....

— 1971 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A

Monsieur le Professeur J. JOUSSOT-DUBIEN

Monsieur R. LESCLAUX

en témoignage de ma sincère reconnaissance

--- oOo ---

A MES PARENTS, FRERES et SOEURS

A U. S. qui m'a tant aidé

A E. C. T.
J. H. J.
O. R.
C. L.

que je n'oublierai jamais

- A V A N T - P R O P O S -

Ce travail a été effectué dans le groupe de Photochimie dirigé par Monsieur le Professeur JOUSSOT-DUBIEN, Directeur de l'Unité d'Enseignement et de Recherche de Chimie. Je suis heureux de lui exprimer ma profonde admiration et ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur PACAULT, Membre Correspondant de l'Institut et Président de la Fédération des Laboratoires de Chimie Physique, ma sincère reconnaissance pour m'avoir accepté dans ses laboratoires.

Je remercie Monsieur le Professeur LALANDE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux, qui a bien voulu s'intéresser à ce travail et me fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

A Madame VERMEIL, Maître de Recherche au C.N.R.S., je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour son aide indispensable au début de ce travail.

Que Monsieur LESCLAUX, Chargé de Recherche au C.N.R.S., soit assuré de ma profonde reconnaissance pour m'avoir initié à la recherche ainsi que pour son aide morale et matérielle.

Je prie également Monsieur POQUET, Adjoint au Directeur du Laboratoire de Chimie Physique de la S.N.P.A., de trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir bien voulu juger cette thèse.

Je n'oublie pas l'aide matérielle, au début de ce travail, de Monsieur SERIS, Docteur ès-Sciences Physiques ; qu'il trouve ici ma sincère admiration.

Pour son efficace collaboration et ses travaux mécaniques, je remercie bien sincèrement Monsieur DALEAU. Qu'il soit assuré de mon amitié.

A Monsieur POTVIN qui, en plus de ses travaux de verre, a bien voulu imprimer cette thèse, je lui exprime ma gratitude.

Je remercie également Messieurs DUFFOUR et JOYEUX pour avoir réalisé ma première installation en verre.

Mademoiselle Lydie LABADIE, qui a bien voulu dactylographier ce mémoire malgré les difficultés matérielles, je l'en remercie infiniment.

Je remercie enfin très amicalement mes camarades de laboratoire et le personnel technique de leur précieuse collaboration.

--- oOo ---

ETUDE DE LA PHOTOLYSE DE L'AMMONIAC

EN PHASE GAZEUSE A 2062 Å

EN PRESENCE D'ISOBUTANE

- S O M M A I R E -

INTRODUCTION..... p 1

CHAPITRE I - Etude bibliographique de la photolyse de l'ammoniac en phase vapeur..... p 3

I - Données concernant la molécule d'ammoniac..... p 3

I-1. Structure moléculaire de l'ammoniac..... p 3

I-2. Spectre d'absorption de l'ammoniac..... p 3

I-2-1. Vibrations de l'ammoniac..... p 3

I-2-2. Spectre d'absorption de l'ammoniac en phase gazeuse dans l'ultraviolet lointain..... p 5

II - Travaux antérieurs sur la photolyse de l'ammoniac en phase gazeuse..... p 7

II-1. Processus primaire de la photolyse de l'ammoniac..... p 7

II-1-1. Région comprise entre 1600 et 2200 Å p 9

II-1-2. Région comprise entre 1250 et 1600 Å p 11

II-1-3. Région située au-dessous de 1250 Å.. p 13

III - Processus secondaires de la photolyse de l'ammoniac en phase gazeuse..... p 15

III-1. Formation de l'azote et de l'hydrogène..... p 15

III-2. Effets de différents paramètres sur les rendements quantiques de décomposition de l'ammoniac..... p 15

III-2-1. Effet de la pression de l'ammoniac.. p 16

III-2-2. Effet du rapport volume-surface et de l'intensité lumineuse..... p 17

III-3. Régénération de l'ammoniac..... p 18

III-4. Photolyse de l'ammoniac dans un système dynamique..... p 19

III-5. Mécanismes principaux de la photolyse de l'ammoniac dans la région 1700-2100 Å..... p 20

CHAPITRE II - Méthodes expérimentales..... p 23

I - Appareillages pour les travaux sous vide..... p 23

I-1. Dispositif de préparation des mélanges gazeux réactifs..... p 23

I-2. Dispositif exempt de graisse et de mercure.... p 27

II - Cellules d'irradiation..... p 27

III - Source d'irradiation : Lampe à vapeur d'iode..... p 29

III-1. Principe de fonctionnement..... p 29

III-2. Description de la lampe à vapeur d'iode..... p 29

III-3. Description de la cavité de résonance..... p 31

III-4. Spectre d'émission de la lampe à vapeur d'iode p 35

III-5. Actinométrie..... p 37

IV - Analyse des produits formés..... p 38

V - Produits utilisés..... p 39

CHAPITRE III - Résultats expérimentaux..... p 43

I - Effet de la durée d'irradiation..... p 44

II - Effet de la pression partielle de l'isobutane..... p 50

III - Effet de la pression de l'ammoniac..... p 51

IV - Effet de l'intensité de la lampe..... p 55

V - Réactions entre l'ammoniac deutérié et l'isobutane.. p 55

CHAPITRE IV - Interprétation des résultats expérimentaux..... p 61

I - Formation de l'hydrogène moléculaire..... p 64

II - Formation de l'azote et de l'hydrogène..... p 66

III - Formation de l'isobutène et des octanes..... p 68

IV - Formation de la tertiobutylamine..... p 74

CONCLUSION..... p 77

BIBLIOGRAPHIE..... p 79

- I N T R O D U C T I O N -

La photolyse de l'ammoniac a déjà fait l'objet de nombreux travaux mais, à notre connaissance, on n'a jamais essayé de provoquer une véritable réaction photochimique mettant en jeu l'ammoniac et les hydrocarbures, en vue de valoriser ces produits. C'est, à long terme, le but de notre travail. Mais, comme il s'agit d'une étude fondamentale, nous nous sommes tout d'abord attachés à préciser les conditions et les mécanismes de la photolyse de l'ammoniac en phase vapeur sous faibles pressions en présence d'un hydrocarbure, l'isobutane, choisi pour des raisons de commodité.

Nous nous sommes limités à de très faibles taux de conversion, de manière à isoler les effets primaires du rayonnement des réactions radicalaires secondaires qui, inévitablement, les masquent.

Nous avons choisi d'irradier l'ammoniac à la longueur d'onde 2062 Å, émise par une lampe à vapeur d'iode entretenue par un générateur de microondes. Cette longueur d'onde, proche du domaine d'absorption totale du rayonnement ultraviolet par l'oxygène, est énergétiquement très favorable pour mettre en oeuvre des réactions photochimiques radicalaires.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons les principales études de la photolyse de l'ammoniac en phase gazeuse.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description des techniques expérimentales.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux et quelques renseignements qui en résultent.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous tenterons d'interpréter les mécanismes primaires de la photolyse de l'ammoniac en phase gazeuse à 2062 Å en présence de l'isobutane.

- CHAPITRE I -

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA PHOTOLYSE DE L'AMMONIAC EN PHASE GAZEUSE

--- oOo ---

I - DONNEES CONCERNANT LA MOLECULE D'AMMONIAC

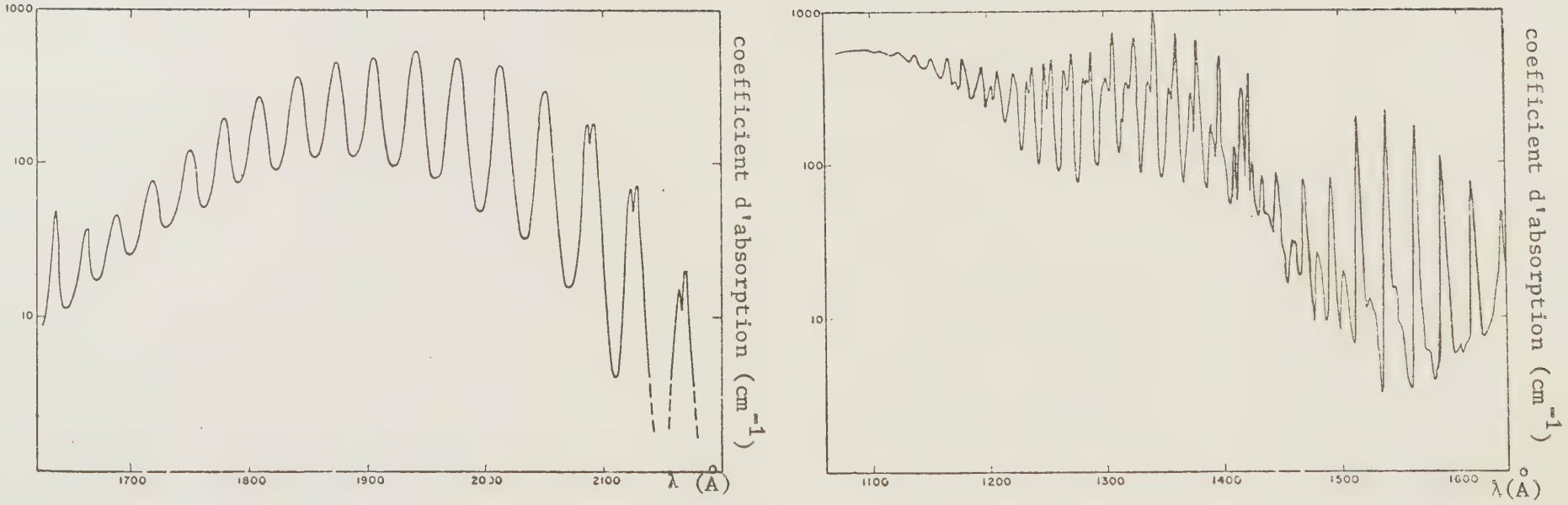
I-1. Structure moléculaire de l'ammoniac

La structure moléculaire de l'ammoniac est maintenant bien connue. Les liaisons NH forment les angles égaux $\alpha_{HNH} = 106°47'$, la distance interatomique r_{NH} est 1,012 Å, la hauteur de l'atome d'azote, par rapport au plan horizontal formé par les trois atomes d'hydrogène, est 0,3 Å (1).

I-2. Spectre d'absorption de l'ammoniac

I-2-1. Vibrations de l'ammoniac

La molécule d'ammoniac possède 3n-6 = 6 degrés de liberté interne. Deux vibrations d'espèce A_1 sont totalement symétriques par rapport à l'axe de symétrie C_3 de l'ammoniac. Deux autres espèces sont doublement dégénérées. On a donc quatre vibrations fondamentales. Les vibrations ν_1 et ν_3 sont des vibrations de valence et les vibrations ν_2 et ν_4 des vibrations de déformation. On connaît d'ailleurs le mouvement d'inversion de l'atome d'azote qui prend deux positions d'équilibre par rapport au triangle équilatéral formé par les trois atomes d'hydrogène. Ce mouvement provoque un éclatement en deux niveaux des vibrations ν_2.



- Figure I-1 -

Spectre d'absorption de l'ammoniac en phase vapeur de 1050 à 2200 Å

- TABLEAU I-1 -

Etat	Groupe de symétrie	Configuration électronique	Transition observée
$\tilde{G}$	(D_{3h})		$\tilde{G} \leftarrow \tilde{X}$ 1210-1150 Å
$\tilde{F}$	D_{3h}		$\tilde{F} \leftarrow \tilde{X}$ 1290-1220 Å
$\tilde{E}\ ^1A_2''$	D_{3h}		$\tilde{E} \leftarrow \tilde{X}$ 1330-1270 Å
$\tilde{D}\ ^1A_2''$	D_{3h}		$\tilde{D} \leftarrow \tilde{X}$ 1435-1270 Å
$\tilde{C}\ ^1A_1'$	D_{3h}	$\ldots(1e')^4(1a_2'')(3pa_2'')$	$\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ 1570-1480 Å
$\tilde{B}\ ^1E''$	D_{3h}	$\ldots(1e')^4(1a_2'')(3pe')$	$\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ 1690-1400 Å
$\tilde{A}\ ^1A_2''$	D_{3h}	$\ldots(1e')^4(1a_2'')(3sa_1')$	$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 2170-1700 Å
$\tilde{X}\ ^1A_1$	C_{3v}	$\ldots(1e)^4\ (3a_1)^2$	bandes infrarouges

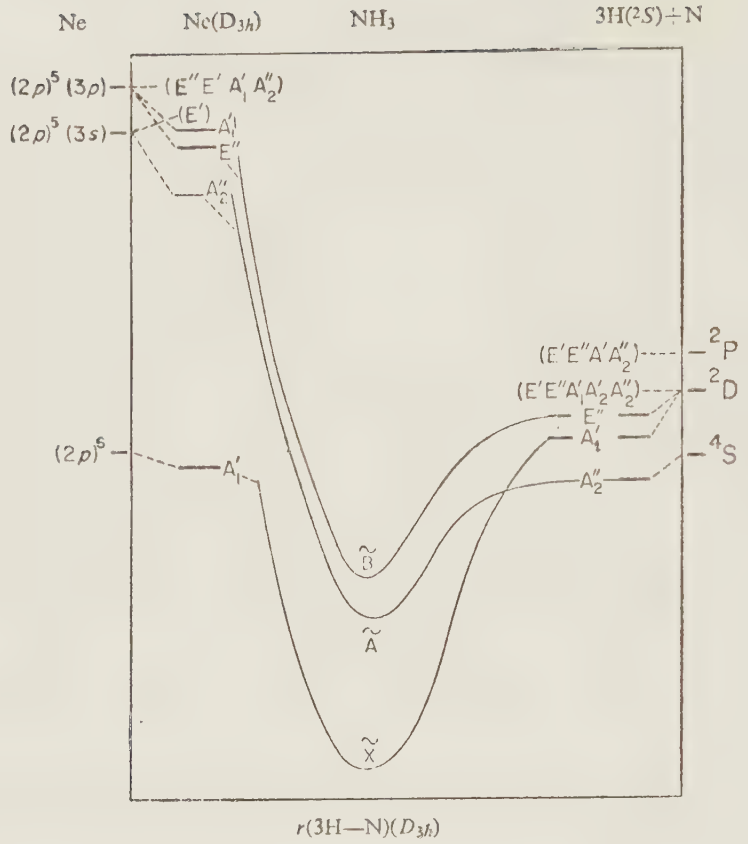
Les états excités et les transitions observées pour l'ammoniac

I-2-2. Spectre d'absorption de l'ammoniac en phase gazeuse dans l'ultraviolet lointain.

L'ammoniac en phase gazeuse commence à absorber à partir de 2200 Å jusque dans l'ultraviolet lointain (Fig. I-1) (3). Suivant HERZBERG (1), il existe 7 bandes d'absorption électronique (Tableau I-1).

DOUGLAS (8) a établi, de façon qualitative, le diagramme énergétique de l'ammoniac, indiqué sur la figure I-2, en faisant éclater les niveaux de l'atome de néon par un champ de symétrie D_{3h}. Une deuxième méthode quantitative pour obtenir le diagramme électronique de l'ammoniac consiste à construire les orbitales moléculaires de l'ammoniac en combinant les orbitales atomiques d'azote et d'hydrogène (2).

Expérimentalement, LEIFSON (4) fut le premier à signaler une longue progression de bandes diffuses d'absorption de 2168 Å à 1700 Å. Cette première bande d'absorption, désignée par $(\tilde{A} \leftarrow \tilde{X})$, a été étudiée par DUNCAN et, plus récemment, par WALSH et WARSOP (5) (6) qui ont obtenu le spectre vibrationnel complet. Le maximum de la première



- Figure I-2 -

Diagramme qualitatif de la courbe d'énergie de potentiel de l'ammoniac. Les autres états singulets sont notés dans les parenthèses.

bande se trouve à 1870 Å. La force oscillatrice, associée à l'absorption dans cette région, est 0,08.

La deuxième bande ($\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$) est constituée par une longue progression de pics étroits dans la région 1690-1400 Å avec un maximum à 1515 Å. Elle a été étudiée tout d'abord par DUNCAN et HARRISON (5) et (7) et, récemment, par DOUGLAS et HOLLAS (8) (9). La force de la bande, dans cette région, est estimée à 0,02 (10).

Une autre progression, plus faible, avec les mêmes distances entre les pics d'absorption, a été observée par DOUGLAS et HOLLAS (8) et (9). Elle est due probablement à une autre transition électronique ($\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$). Mais l'éventualité d'une transition d'un autre niveau vibrationnel du système ($\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$) n'a pas été écartée complètement.

Au-dessous de 1450 Å, suivant WALSH et WARSOP (6), il y aurait au moins trois autres progressions distinctes, se recouvrant partiellement, correspondant aux trois autres états électroniques représentés par le tableau I-1.

A partir de 1220 Å, DUNCAN (5) a observé le début d'une sixième progression. La force oscillatrice, associée à l'absorption dans cette région, est 0,1 (10).

L'intensité maximale de ces bandes correspond à $v' = 7 - 9$, confirmant qu'un grand changement de configuration des états excités a lieu. DOUGLAS et HOLLAS, WALSH et WARSOP (8), (9) et (16) ont conclu que, à l'état excité, NH_3 est plan.

Les auteurs qui ont étudié ce problème ont attribué les états $\tilde{A}$, $\tilde{D}$ et $\tilde{E}$ aux séries de RYDBERG :

$$\nu_{cm}^{-1} = 82\ 150 - \frac{R}{(n - 1{,}02_4)^2} \qquad n = 3,\ 4,\ 5$$

Aucun état triplet de l'ammoniac n'a été observé jusqu'ici. DOUGLAS (8) a essayé de trouver l'absorption conduisant à l'état triplet en étudiant le spectre de NH_3 et ND_3 dans une cellule de 5 m de longueur, avec les réflexions multiples qui augmentent le parcours optique jusqu'à 150 m. Le spectre d'absorption a été recherché de 3500 Å jusqu'aux bandes d'absorption du système ($\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$) avec les pressions de l'ammoniac allant jusqu'à 760 torrs. Il existe, dans cette région, un certain nombre de bandes d'absorption, vraisemblablement dues à des impuretés car aucune n'est attribuée d'une façon certaine au triplet de l'ammoniac.

Enfin, signalons que tous les états excités de l'ammoniac sont prédissociés.

II - TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA PHOTOLYSE DE L'AMMONIAC EN PHASE GAZEUSE

II-1. Processus primaire de la photolyse de l'ammoniac

On peut envisager trois processus principaux de dissociation de l'ammoniac sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet lointain :

Réactions	Seuil énergétique (eV)	Longueurs d'onde (Å)
$NH_3 \rightarrow NH(X)(^3\Sigma^-) + H_2$ a	3,91	3170
$\rightarrow NH_2(\tilde{X})(^2B_1) + H$	4.43	2798
$\rightarrow NH(a)(^1\Delta) + H_2$	5,54 [b]	2237
$\rightarrow NH_2(\tilde{A})(^2A_1) + H$	5,70	2175
$\rightarrow NH(b)(^1\Sigma^+) + H_2$	6.61 [b]	1875
$\rightarrow NH(A)(^3\Pi) + H_2$ a	7.62	1627
$\rightarrow NH(X)(^3\Sigma^-) + H + H$	8.44	1468
$\rightarrow NH(c)(^1\Pi) + H_2$	9.35 [b]	1325
$\rightarrow NH(a)(^1\Delta) + H + H$	10.07 [b]	1231
$\rightarrow NH_3^+ + e$	10,16	1220
$\rightarrow NH(A)(^3\Pi) + H + H$	12.15	1020
$\rightarrow NH(d)(^1\Sigma^+) + H_2$	14.25 [b]	870

- TABLEAU I-2 -

Données énergétiques concernant la dissociation de la molécule d'ammoniac.

(a) Réactions interdites par la règle de conservation de spin

(b) Valeurs calculées par la différence de 1,6 eV de deux états électroniques $NH(a)(^1\Delta)$ et $NH(X)(^3\Sigma^-)$.

$$NH_3 \xrightarrow{h\nu} NH_2 + H \qquad (1)$$

$$NH_3 \xrightarrow{h\nu} NH + H_2 \qquad (2)$$

$$NH_3 \xrightarrow{h\nu} NH + H + H \qquad (3)$$

Suivant les longueurs d'onde d'excitation, les radicaux NH_2 et NH sont formés soit à l'état fondamental, soit à l'état excité.

OKABE et LENZI (10) ont récapitulé les données énergétiques concernant la dissociation de la molécule d'ammoniac (Tableau I-2).

Plusieurs travaux ont été effectués en vue de préciser l'importance relative de ces trois processus aux différentes longueurs d'onde d'irradiation.

Nous résumons les principaux résultats obtenus pendant ces dernières années dans le tableau ci-après.

Seuil d'absorption	Processus de dissociation	Seuil (Å)	Bandes correspondantes de l'ammoniac
1600 à 2200 Å	$NH_2(\tilde{X})^2(B_1) + H$	2798[a]	
1250 à 1600 Å	$NH_2(\tilde{X})(^2B_1) + H$		
	$NH_2(\tilde{A})(^2A_1) + H$	2175[a]	$(\tilde{B})(^1E'')$(1665 Å)$(\tilde{D})(^1A_2'')$(1434 Å)
		1640[b]	$(\tilde{E})(^1A_2'')$(1330 Å), 1276 Å, continuum
	$NH\ (X)(^3\Sigma^-) + H + H$	1468[a]	
	$NH\ (a)(^1\Delta) + H_2$	<1470[b]	
	$NH\ (c)(^1\Pi) + H_2$	1325[b]	continuum
au-dessous de 1250 Å	$NH_3^+ + e$	1220[b]	continuum
	$NH_2(\tilde{X})(^2B_1) + H$		1206 Å, continuum
	$NH_2(\tilde{A})(^2A_1) + H$		
	$NH\ (a)(^1\Delta) + H_2$		
	$NH\ (c)(^1\Pi) + H_2$		
	$NH\ (X)(^3\Sigma^-) + H + H$		

- Tableau I-3 -

Processus de dissociation correspondant aux bandes d'absorption de l'ammoniac.

(a) Valeurs thermodynamiques
(b) Valeurs expérimentales.

II-1-1. Région comprise entre 1600 et 2200 Å

Dans la région comprise entre 1600 et 2200 Å, qui correspond à la première bande $(\tilde{A} \leftarrow \tilde{X})$, l'absorption d'un photon est

suivie de la réaction :

$$NH_3 \xrightarrow{h\nu} NH_2\ (\tilde{X})\ (^2B_1) + H \qquad (1a)$$

En fait, on dit qu'il y a prédissociation car l'ammoniac, excité par l'absorption d'un photon, possède alors une énergie plus grande que celle de la liaison NH, il s'ensuit la dissociation de NH_3 en NH_2 et H.

BONHOEFFER et FARKAS (11) ont montré que NH_3 est photolysé à une pression de 10^{-3} torr. Ils pensent que la dissociation est due à la prédissociation et non aux collisions. Le temps, entre l'absorption d'un photon et la dissociation, est estimé à 10^{-10} - 10^{-11} s qui est du même ordre de grandeur que le temps moyen entre les collisions à la pression atmosphérique. Dans le cas de l'ammoniac, les collisions n'ont aucun effet sur la dissociation de l'ammoniac excité, car aucun changement notable du rendement quantique de décomposition de l'ammoniac n'est observé en fonction de la pression de l'ammoniac.

Le radical NH_2 est formé à l'état fondamental car les photons, dans cette région, sont assez énergétiques pour dissocier NH_3, mais pas assez pour former NH_2 à l'état excité. En effet, l'émission α, bien connue du radical, n'a pas été observée.

Mc NESBY, TANAKA et OKABE (12) ont étudié la photolyse de NH_3 en présence de l'éthylène deutérié $C_2\ D_4$ comme capteur d'atomes H à 1849 Å. Les quantités relatives de l'hydrogène moléculaire formées sont respectivement de 153,6 et 5,5 suivant que $C_2\ D_4$ est absent ou présent dans le milieu réactionnel. Le processus (1a) intervient donc au moins à 96 % à cette longueur d'onde.

GROTH, SCHURATH et SCHINDLER (13) ont étudié la photolyse de NH_3 et ND_3 à 2062 Å en présence du propane $C_3\ H_8$, utilisé comme capteur d'atomes H par le processus suivant :

$$C_3\ H_8 + H \rightarrow C_3\ H_7 + H_2$$

Le radical $C_3\ H_7$ doit agir avec NH_2 pour former la propylamine n $C_3\ H_7\ NH_2$ car la présence de n $C_3\ H_7\ NH_2$ est détectée. Dans les expériences avec ND_3, la proportion HD/H_2 est $5{,}5.10^{-2}$. Ceci montre que le radical NH_2 est presque le seul à être formé à cette longueur d'onde.

II-1-2. Région comprise entre 1250 et 1600 Å

Dans cette région, on a pu observer la dissociation de NH_3 suivant les processus :

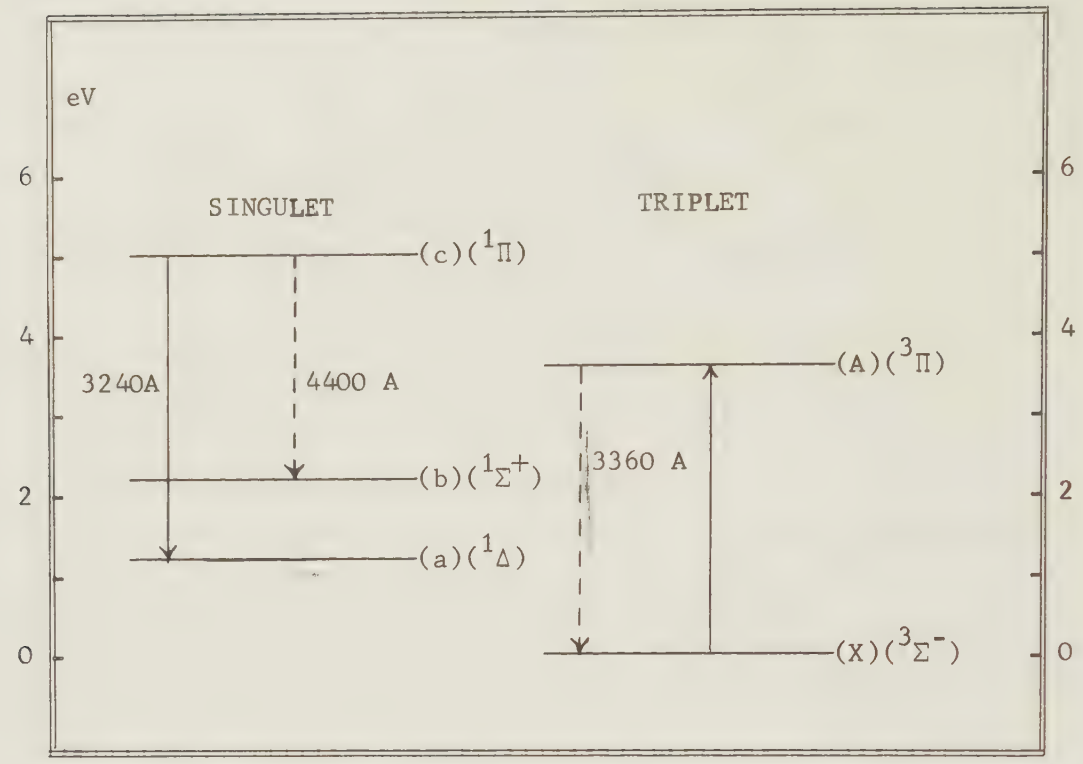
$$NH_3 \xrightarrow{h\nu\ (1600 - 1250\ \text{Å})} \begin{cases} NH_2\ (\tilde{X})\ (^2B_1) + H & (1a) \\ NH_2\ (\tilde{A})\ (^2A_1) + H & (1b) \\ NH\ (X)\ (^3\Sigma^-) + H + H & (3a) \\ NH\ (a)\ (^1\Delta) + H_2 & (2a) \\ NH\ (c)\ (^1\Pi) + H_2 & (2b) \end{cases}$$

Les différents états électroniques de NH et NH_2 sont représentés sur la figure I-3.

Au-dessous de 1600 Å, le processus (1a) est encore observé. En effet, BAYES, BECKER et WELGE (14) ont étudié la photolyse par éclair de l'ammoniac pour les longueurs d'onde supérieures à 1250 Å. Par l'étude de l'absorption de NH_2, ces auteurs montrent que ce radical est encore formé, en partie, à l'état fondamental dans la région 1200-1600 Å.

Le processus (1b) donne naissance au radical excité $NH_2\ (\tilde{A})\ (^2A_1)$. La fluorescence, provoquée par la transition $(\tilde{A})\ (^2A_1) \rightarrow (\tilde{X})\ (^2B_1)$, constitue l'émission α très connue de NH_2. Elle est signalée, pour la première fois, par NEUIMIN et TERENIN (15) quand ils irradient NH_3 par une lampe à décharge d'hydrogène qui émet aux longueurs d'onde supérieures à 1200 Å, et par HERZBERG et RAMSAY (16) qui étudient la photolyse par éclair de l'ammoniac. L'émission α est constituée par plusieurs bandes diffuses dans la région comprise entre 4000 et 6000 Å.

Suivant le tableau I-2, la formation de $NH_2(\tilde{A})(^2A_1)$ est énergétiquement possible pour les longueurs d'onde inférieures à 2175 Å. Selon OKABE et LENZI (10), cette émission n'est observable que pour les longueurs d'onde inférieures à 1640 Å. Cela est peut-être partiellement dû au photomultiplicateur, utilisé par ces auteurs, qui n'est pas sensible pour l'émission au-dessus de 6000 Å, puisque la transition 0-0 de $NH_2\ (\tilde{A})\ (^2A_1) \rightarrow NH_2\ (\tilde{X})\ (^2B_1)$ correspond à 9762 Å. Le radical $NH_2\ (\tilde{A})\ (^2A_1)$ doit être excité pour 0,83 eV pour que l'émission à 6000 Å soit observée, ce qui correspond énergétiquement à une excitation



——— Transitions observées dans la photolyse par éclair de l'ammoniac

----- Transitions non observées.

Energies électroniques des radicaux en eV			
	eV		eV
$NH_2(\tilde{X})(^2B_1)$	0	$NH(X)(^3\Sigma^-)$	0
$(\tilde{A})(^2A_1)$	1,27	$(A)(^3\Pi_1)$	3,716
		$(a)(^1\Delta)$	a
		$(b)(^1\Sigma^+)$	a + 1,072
		$(c)(^1\Pi)$	a + 3,813
		$(d)(^1\Sigma^+)$	a + 8,711

- Figure I-3 -

Diagramme énergétique des états excités des radicaux NH_2 et NH.

de NH_3 à 1900 Å. Or l'émission α de NH_2 $(\tilde{A})(^2A_1)$, au-dessous de 6000 Å, n'est pas toujours observée pour une excitation à 1640 Å ; il est donc peu probable que le processus (1b) intervienne à des longueurs d'onde supérieures à 1640 Å.

Le processus (3a) $NH_3 \rightarrow NH\ (X)(^3\Sigma^-) + H + H$, énergétiquement possible au-dessous de 1468 Å, est signalé par BAYES et coll. (14), en étudiant la photolyse de NH_3 par éclairs pour la région au-dessus de 1250 Å. La présence de $NH\ (X)(^3\Sigma^-)$ est montrée par l'absorption $NH\ (A)(^3\pi) \leftarrow NH\ (X)(^3\Sigma^-)$ à 3360 Å.

Signalons que le processus (3a) est permis par la règle de conservation de spin, ce qui n'est pas le cas du processus :

$$NH_3 \rightarrow NH\ (X)(^3\Sigma^-) + H_2$$

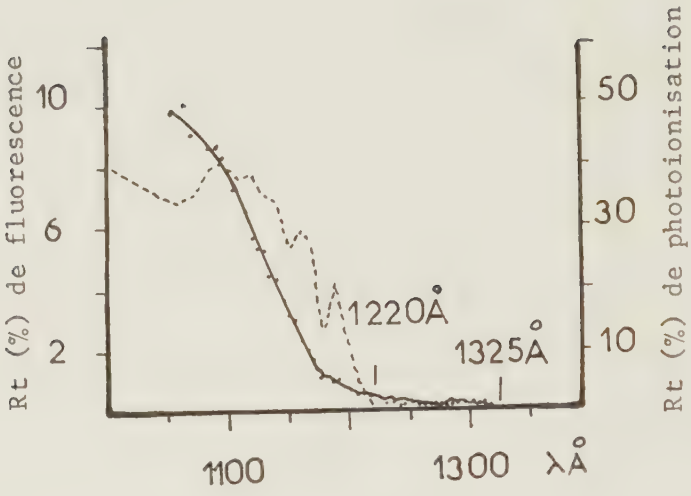
qui n'est pas observé.

Bien que le processus (2a) $NH_3 \rightarrow NH\ (a)(^1\Delta) + H_2$ soit énergétiquement possible pour les longueurs d'onde inférieures à 2237 Å (Tableau I-2) et permis par la règle de conservation de spin, l'absorption $NH\ (c)(^1\pi) \leftarrow NH\ (a)(^1\Delta)$ à 3240 Å n'est pas observée par BAYES et coll. (14). Cependant, l'analyse des produits formés par ces auteurs a montré que 15 % de l'hydrogène formé est moléculaire à 1236 et 1470 Å. Or, à partir des mesures de l'intensité de la fluorescence $NH\ (c)(^1\pi) \rightarrow NH\ (a)(^1\Delta)$ du radical NH en fonction de la longueur d'onde (Fig. I-4) (17), on peut conclure que la proportion de H_2, formé par le processus (2b) $NH_3 \rightarrow NH\ (c)(^1\pi) + H_2$, est seulement de 0,2 % à 1236 Å ; l'hydrogène moléculaire provient donc essentiellement de la réaction (2a).

Tous ces résultats sont en bon accord avec ceux donnés par SCHNEPP et DRESSLER (18) qui ont irradié des matrices d'argon à 4,2°K, contenant 0,3 % de NH_3, par les irradiations de longueurs d'onde inférieures à 2000 Å d'une lampe à décharge d'hydrogène. Les radicaux NH et NH_2 sont identifiés par leur spectre d'absorption. Ils ont montré que NH_2 est formé à toutes les longueurs d'onde et NH par celles inférieures à 1550 Å.

II-1-3. Région située au-dessous de 1250 Å

Tous les processus cités précédemment sont encore observés dans cette région spectrale (10).



- Figure I-4 -

——— Rendement (%) de la fluorescence de NH (c)($^1\pi$) → NH (a)($^1\Delta$) en fonction de longueurs d'onde excitatrices

----- Rendement (%) de la photoionisation $NH_3 \rightarrow NH_3^+ + e$ en fonction de longueurs d'onde excitatrices.

Au-dessous de 1250 Å (10), on note principalement deux processus :

$$NH_3 \rightarrow NH\ (c)(^1\pi) + H_2$$

et la photoionisation dont le seuil d'énergie est 10,15 eV :

$$NH_3 \rightarrow NH_3^+ + e$$

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe précédent, la fluorescence NH (c)($^1\pi$) → NH (a)($^1\Delta$) est très faible pour les excitations de longueurs d'onde supérieures à 1220 Å. Au-dessous de ce seuil, l'intensité de fluorescence du radical NH croît rapidement avec l'énergie des photons. Le rendement quantique de cette fluorescence devient 10 % à 1050 Å (Fig. I-4).

Sur cette figure, la courbe d'ionisation de NH_3, donnée par WATANABE et SOOD (17), ne comporte pas de pics correspondant à ceux du spectre d'absorption, on peut penser que NH_3 s'ionise après l'absorption d'un photon dans le continuum. Le rendement de photoionisation

augmente vers les courtes longueurs d'onde pour arriver à un plateau de 40 % à 1100 Å. Dans cette région, les principaux produits de la photolyse de l'ammoniac sont NH (c)($^1\pi$) et NH_3^+.

III - PROCESSUS SECONDAIRES DE LA PHOTOLYSE DE L'AMMONIAC EN PHASE GAZEUSE

La photolyse de l'ammoniac en phase gazeuse a été principalement étudiée dans la région des bandes diffuses entre 1700 et 2100 Å. Nous avons vu que, dans cette région, la dissociation de l'ammoniac est essentiellement :

$$NH_3 \xrightarrow{h\nu} NH_2\ (\tilde{X})(^2B_1) + H \quad (1a)$$

Les réactions secondaires qui suivent la dissociation sont très complexes. Nous représentons ici les principaux résultats obtenus à l'heure actuelle.

III-1. Formation de l'azote et de l'hydrogène

WELGE et BECKMAN (19) ont étudié la photolyse de l'ammoniac par un arc d'aluminium qui émet à la longueur d'onde 1990 Å. La pression de l'ammoniac varie de 5 à 130 torrs. La pression des produits non condensables à 77°K, de l'ordre de 0,003 torr, est mesurée par un manomètre en fibre de quartz et par une jauge de Mc LEOD. La quantité des produits formés correspond à 1 % de décomposition de l'ammoniac dans la cellule. Quand la pression partielle des produits non condensables est plus grande que 0,05 torr, les auteurs ont montré que ces produits sont formés pour 75 % de H_2 et 25 % de N_2. Le pourcentage de l'hydrogène tend vers 100 quand la décomposition de l'ammoniac approche le zéro. Ceci montre que la réaction secondaire suivante est négligeable :

$$2NH_2 \rightarrow N_2 + 2H_2 \quad (2)$$

III-2. Effets de différents paramètres sur les rendements quantiques de décomposition de l'ammoniac.

Le rendement quantique de décomposition de l'ammoniac varie de 0,1 à 0,8 suivant les conditions expérimentales mises en oeuvre par les divers auteurs. Nous représentons les différentes valeurs dans le tableau I-4.

λ (Å)	P (Torrs)	Φ_{NH_3}	Auteurs
2100 à 2200	45 à 900	0,25	WARBURG (20)
2010 à 2140	5 à 900	0,2 à 0,5	KUHN (21)
2150 à 1960	0 à 700	0,24	WIIG et KISTIAKOWSKY (22)
2100 à 2200	760 à 6840	0,14	OGG, LEIGHTON, BERGSTROM (23)
2100	1 à 10	0,10	WIIG (24)
2100	1 à 10	0,30	WIIG (24)
2100	760	0,18	WIIG (24)
1990	5 à 130	0,8 à 0,9	WELGE et BECKMAN (19)
1900 à 2200	0 à 500	0,3	SHIDA (25)
1849	7 à 700	0,2	GROTH et ROMMEL (26)

- Tableau I-4 -

Rendements quantiques de la photolyse de l'ammoniac suivant les conditions expérimentales.

WARBURG (20) a été le premier à étudier la photolyse de l'ammoniac dans la région spectrale comprise entre 2100 et 2200 Å. Sa valeur, 0,25, du rendement quantique de décomposition de l'ammoniac est en accord avec la plupart des auteurs. Par contre, la valeur de WELGE et BECKMAN (19) est trop grande. Ces auteurs ont trouvé que les produits non condensables sont constitués essentiellement d'hydrogène. Les calculs, à partir de ce résultat, permettent de conclure que le rendement quantique de décomposition de l'ammoniac est proche de l'unité. Selon ces auteurs, l'hydrazine est formée par la réaction suivante :

$$2NH_2 \rightarrow N_2H_4 \qquad (3)$$

elle est décomposée pour donner H_2, N_2 et NH_3 :

$$H + N_2H_4 \rightarrow H_2 + N_2H_3 \qquad (4)$$

$$H + N_2H_4 \rightarrow NH_3 + NH_2 \qquad (5)$$

$$2\,N_2H_3 \rightarrow 2\,NH_3 + N_2 \qquad (6)$$

III-2-1. Effet de la pression de l'ammoniac

WIIG (24) a trouvé que le rendement quantique de décomposition de l'ammoniac à 2026-2138 Å a un maximum pour les pressions

de l'ammoniac au voisinage de 100 torrs et que ce rendement tend vers zéro quand la pression de l'ammoniac tend vers zéro (Fig. I-5). Cet effet de pression de l'ammoniac n'est pas observé par SHIDA (25) qui photolyse NH_3 par un arc de zinc (2090 Å). Il n'a observé ni le maximum du rendement quantique à 100 torrs de l'ammoniac, ni ce rendement tendant vers zéro avec la pression de l'ammoniac (Fig. I-5). NOYES et LEIGHTON (28) a essayé d'expliquer ces différences par le fait que SHIDA (25) a utilisé une cellule en pyrex avec une face en quartz collée, tandis que celle de WIIG (24) est entièrement en quartz. Suivant la qualité des parois, la réaction de recombinaison hétérogène :

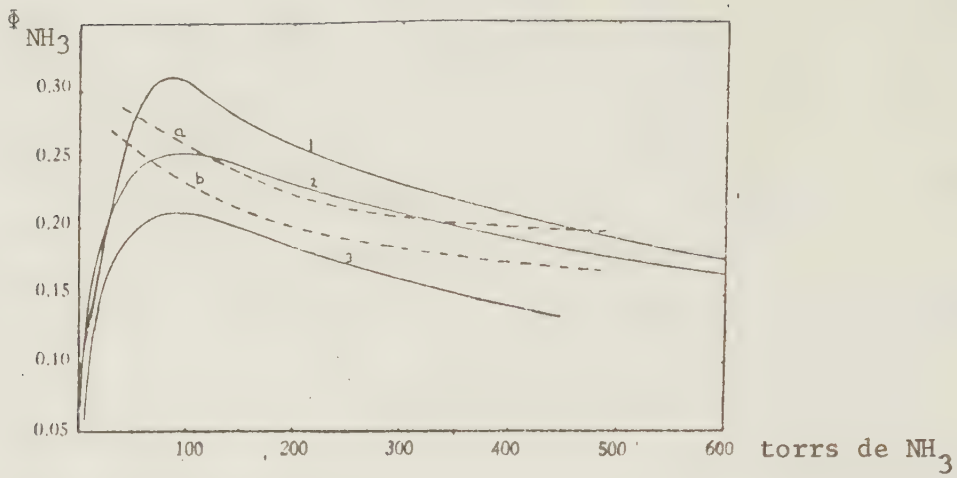
$$H + \text{parois} \rightarrow \tfrac{1}{2} H_2 + \text{parois} \qquad (7)$$

est plus ou moins importante.

III-2-2. Effet du rapport volume-surface et de l'intensité lumineuse.

A la pression de 100 torrs, WIIG (24) et SHIDA (25) sont d'accord sur le fait que le rendement quantique de décomposition de l'ammoniac augmente avec le rapport volume-surface de la cellule (la dimension de la cellule diminue) (Fig. I-5) et, également, lorsque le diamètre du faisceau lumineux augmente. Ces résultats montrent que les processus de recombinaison hétérogène sur les parois favorisent, au lieu de retarder, la décomposition de l'ammoniac. Parmi les processus de recombinaison, la réaction (7) est la plus importante.

MUND, BERNARD et KAERTHEMEYER (28) ont noté l'augmentation du rendement quantique avec l'intensité lumineuse et ils ont montré que cet effet a pu être observé dans les travaux d'autres auteurs. WIIG (24) a montré que les rendements quantiques de décomposition de l'ammoniac à 2144 Å sont plus grands que ceux à 2100 Å. Mais, si l'observation de MUND et coll. (28) est juste, cette différence est due plutôt à l'intensité lumineuse qu'à la différence des longueurs d'onde. D'autre part, OGG, LEIGHTON et BERGSTROM (23) ont photolysé NH_3 aux longueurs d'onde de 2194, 2144 Å (arc à cadnium) et 2099 Å (arc à zinc). Les pressions de l'ammoniac, dans les études de WIIG, OGG et coll. (24) (23), sont de même ordre de grandeur. Les rendements quantiques de décomposition de l'ammoniac sont égaux, bien que les sources d'OGG et coll. soient 35 fois plus puissantes que celles de WIIG. Ces résultats



- Figure I-5 -

Rendement quantique de la photolyse de l'ammoniac en fonction de la pression

- Résultats de WIIG à 2100 Å et 24-30°C
  - Courbe 1 : NH_3, cellule de 25 mm de diamètre et 50 mm de longueur
  - Courbe 2 : NH_3, cellule de 40 mm de diamètre et 35 mm de longueur
  - Courbe 3 : ND_3, cellule de 25 mm de diamètre
- Résultats de SHIDA à 2090 Å (arc de zinc) avec une cellule de 35 mm de diamètre et 80 mm de longueur. Diamètre du faisceau lumineux à l'entrée : 30 mm pour la courbe a et 26 mm pour la courbe b.

mettent en doute l'effet d'intensité lumineuse proposé par MUND et coll. (28).

III-3. Régénération de l'ammoniac

On a proposé que le mécanisme primaire de décomposition de l'ammoniac se fait avec un rendement quantique de 1. En fait, le rendement quantique global de décomposition de l'ammoniac, dans la plupart des travaux, n'est que 0,25, cela suppose que NH_3 est régénéré dans la réaction suivante :

$$NH_2 + H \rightarrow NH_3 \qquad (8)$$

de l'ammoniac au voisinage de 100 torrs et que ce rendement tend vers zéro quand la pression de l'ammoniac tend vers zéro (Fig. I-5). Cet effet de pression de l'ammoniac n'est pas observé par SHIDA (25) qui photolyse NH_3 par un arc de zinc (2090 Å). Il n'a observé ni le maximum du rendement quantique à 100 torrs de l'ammoniac, ni ce rendement tendant vers zéro avec la pression de l'ammoniac (Fig. I-5). NOYES et LEIGHTON (28) a essayé d'expliquer ces différences par le fait que SHIDA (25) a utilisé une cellule en pyrex avec une face en quartz collée, tandis que celle de WIIG (24) est entièrement en quartz. Suivant la qualité des parois, la réaction de recombinaison hétérogène :

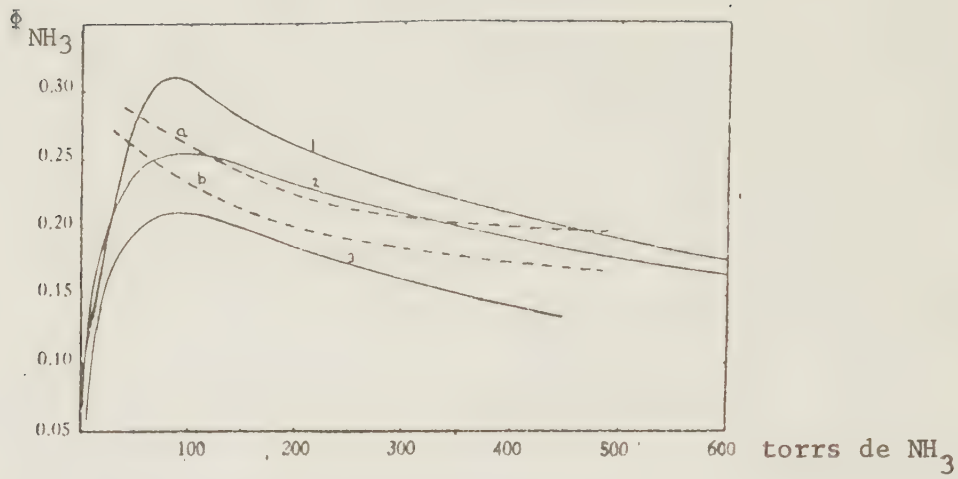
$$H + \text{parois} \rightarrow \tfrac{1}{2} H_2 + \text{parois} \qquad (7)$$

est plus ou moins importante.

III-2-2. Effet du rapport volume-surface et de l'intensité lumineuse.

A la pression de 100 torrs, WIIG (24) et SHIDA (25) sont d'accord sur le fait que le rendement quantique de décomposition de l'ammoniac augmente avec le rapport volume-surface de la cellule (la dimension de la cellule diminue) (Fig. I-5) et, également, lorsque le diamètre du faisceau lumineux augmente. Ces résultats montrent que les processus de recombinaison hétérogène sur les parois favorisent, au lieu de retarder, la décomposition de l'ammoniac. Parmi les processus de recombinaison, la réaction (7) est la plus importante.

MUND, BERNARD et KAERTHEMEYER (28) ont noté l'augmentation du rendement quantique avec l'intensité lumineuse et ils ont montré que cet effet a pu être observé dans les travaux d'autres auteurs. WIIG (24) a montré que les rendements quantiques de décomposition de l'ammoniac à 2144 Å sont plus grands que ceux à 2100 Å. Mais, si l'observation de MUND et coll. (28) est juste, cette différence est due plutôt à l'intensité lumineuse qu'à la différence des longueurs d'onde. D'autre part, OGG, LEIGHTON et BERGSTROM (23) ont photolysé NH_3 aux longueurs d'onde de 2194, 2144 Å (arc à cadnium) et 2099 Å (arc à zinc). Les pressions de l'ammoniac, dans les études de WIIG, OGG et coll. (24) (23), sont de même ordre de grandeur. Les rendements quantiques de décomposition de l'ammoniac sont égaux, bien que les sources d'OGG et coll. soient 35 fois plus puissantes que celles de WIIG. Ces résultats



- Figure I-5 -

Rendement quantique de la photolyse de l'ammoniac en fonction de la pression

- Résultats de WIIG à 2100 Å et 24-30°C
  - Courbe 1 : NH_3, cellule de 25 mm de diamètre et 50 mm de longueur
  - Courbe 2 : NH_3, cellule de 40 mm de diamètre et 35 mm de longueur
  - Courbe 3 : ND_3, cellule de 25 mm de diamètre
- Résultats de SHIDA à 2090 Å (arc de zinc) avec une cellule de 35 mm de diamètre et 80 mm de longueur. Diamètre du faisceau lumineux à l'entrée : 30 mm pour la courbe a et 26 mm pour la courbe b.

mettent en doute l'effet d'intensité lumineuse proposé par MUND et coll. (28).

III-3. Régénération de l'ammoniac

On a proposé que le mécanisme primaire de décomposition de l'ammoniac se fait avec un rendement quantique de 1. En fait, le rendement quantique global de décomposition de l'ammoniac, dans la plupart des travaux, n'est que 0,25, cela suppose que NH_3 est régénéré dans la réaction suivante :

$$NH_2 + H \rightarrow NH_3 \qquad (8)$$

MELVILLE (25) a montré que l'hydrogène atomique, introduit pendant la photolyse de l'ammoniac, intervient dans le processus de régénération. Il a photolysé un mélange d'ammoniac, d'hydrogène et de traces de vapeur de mercure aux longueurs d'onde 2000-2150 Å. La photodécomposition est largement inhibée lorsque le mélange est irradié simultanément à la radiation résonnante de mercure à 2537 Å. TAYLOR et JUNGERS (30), de la même manière, ont irradié un mélange d'ammoniac et d'hydrogène deutérié D_2. Ils trouvent de l'ammoniac deutérié NH_2D. Cela est dû à la réaction de régénération, car la réaction d'échange direct :

$$D + NH_3 \rightarrow NH_2D + H$$

a lieu très lentement à la température ambiante.

On peut en conclure que, plus la réaction (7) :

$$H + \text{parois} \rightarrow \tfrac{1}{2} H_2 + \text{parois}$$

est favorisée, moins la régénération de l'ammoniac a lieu. Il en résulte les valeurs très diverses du rendement quantique de décomposition de l'ammoniac selon les conditions.

III-4. Photolyse de l'ammoniac dans un système dynamique

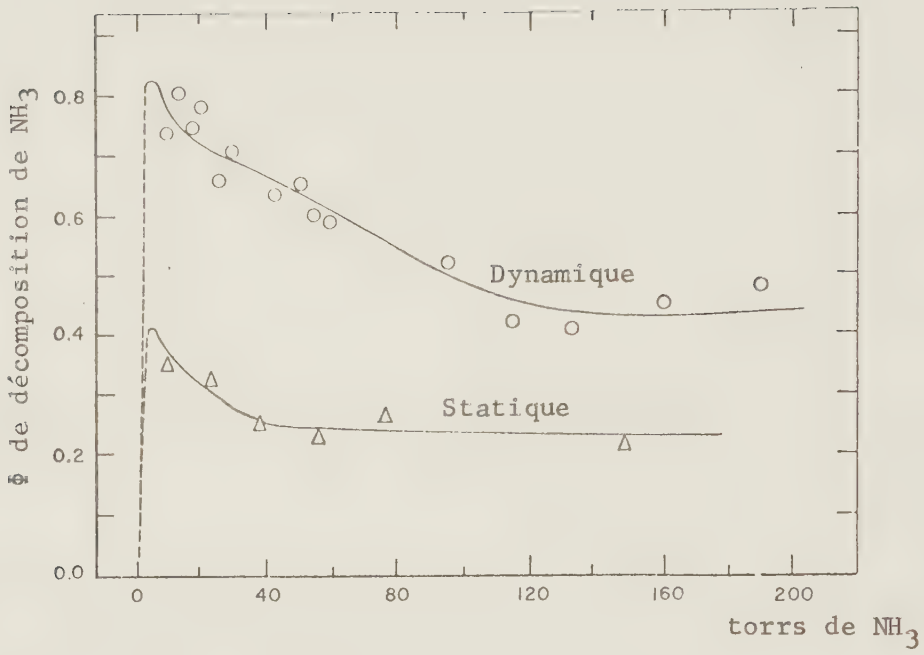
Afin de mieux connaître les réactions secondaires, Mc DONALD, KAHN et GUNNING (31) ont étudié la photolyse de l'ammoniac dans un système dynamique et statique. Nous résumons les différents résultats suivants :

* Le rendement quantique de décomposition de l'ammoniac dans un système dynamique est indépendant du débit linéaire, comme le montre la courbe de la figure I-6 donnée par Mc DONALD et Coll.

* Ce rendement, dans un système dynamique, est constant entre 100 et 560 torrs. Aux plus faibles pressions, ce rendement croît jusqu'au double de celui à 100 torrs.

* Le pourcentage de conversion de NH_3 en N_2H_4 est indépendant de la pression, mais augmente avec le flux linéaire (Fig. I-6). Il croît de zéro, dans un système statique, jusqu'à 84 % avec un flux linéaire de 1750 cm/s.

Pour expliquer ces faits, ces auteurs ont pensé que



- Figure I-6 -

Effet du débit sur le rendement quantique de la photolyse de l'ammoniac

l'augmentation du débit linéaire dilue les radicaux et les produits. Ces entités restent moins longtemps dans la zône irradiée que dans un système statique, l'hydrogène subit donc moins d'attaques des radicaux.

* Le fait que le rendement quantique de décomposition de l'ammoniac approche l'unité, à faible pression dans un système dynamique, montre que le rendement primaire de la dissociation en NH_2 et H est l'unité. Les faibles rendements expérimentaux résultent du mécanisme de régénération.

III-5. Mécanismes principaux de la photolyse de l'ammoniac dans la région 1700-2100 Å

Malgré un grand nombre de travaux sur la photolyse de l'ammoniac dans cette région spectrale, l'origine de formation de l'azote n'est pas encore connue avec certitude. La plupart des auteurs pensent qu'il provient de la réaction de l'hydrazine avec les radicaux.

Mc NESBY et OKABE (32) ont proposé récemment les principaux mécanismes suivants :

$$NH_3 \xrightarrow{h\nu} NH_2 + H \qquad (1)$$

$$H + NH_2 \rightarrow NH_3^* \qquad (8)$$

$$NH_3^* + M \rightarrow NH_3 + M \qquad (9)$$

$$NH_3^* \rightarrow NH_2 + H \qquad (10)$$

$$2NH_2 \rightarrow N_2H_4 \qquad (3)$$

$$H + N_2H_4 \rightarrow N_2H_3 + H_2 \qquad (4)$$

$$2N_2H_3 \rightarrow 2NH_3 + N_2 \qquad (6)$$

$$H + \text{parois} \rightarrow \tfrac{1}{2} H_2 + \text{parois} \qquad (7)$$

IV - PHOTOLYSE DE L'AMMONIAC EN PHASE GAZEUSE EN PRESENCE D'ALCANES DANS LA REGION SPECTRALE 2200-1900 Å

GESSER (33) a essayé d'élucider le mécanisme de formation de l'azote dans la photolyse de l'ammoniac dans la région spectrale 2200-1900 Å. Il a utilisé le propane comme capteur de l'hydrogène aux différentes températures -80°C, 35°C et 100°C.

Suivant GESSER (33), l'azote est formé par le processus :

$$2NH_2 \rightarrow N_2 + 2H_2 \qquad (2)$$

Le propane agit comme capteur de l'hydrogène :

$$H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + C_3H_7 \qquad (11)$$

$$NH_2 + C_3H_8 \rightarrow NH_3 + C_3H_7 \qquad (12)$$

$$H + C_3H_7 \rightarrow C_3H_8 \qquad (13)$$

$$NH_2 + C_3H_7 \rightarrow C_3H_7\,NH_2 \qquad (14)$$

Dans la réaction (11), pour chaque molécule de l'hydrogène formée correspond une molécule de C_3H_8 consommée. La vitesse de formation de l'hydrogène moléculaire est constante pour une pression de l'ammoniac, elle doit être indépendante de la pression partielle de propane. Cette supposition est vérifiée par GESSER (33) à la température de 100°C.

Les radicaux propyl subissent des réactions d'addition et de dismutation suivantes :

$$2\ C_3H_7 \rightarrow C_6H_{14} \qquad (15)$$

$$2\ C_3H_7 \rightarrow C_3H_8 + C_3H_6 \qquad (16)$$

GROTH, SCHURATH et SCHLINDLER (13) ont complété cette étude à la longueur d'onde 2062 Å fournie par une lampe à vapeur d'iode. Ils utilisent aussi le propane comme capteur de l'hydrogène. Les produits majeurs de la réaction sont identifiés : N_2, H_2, N_2H_4, C_3H_6, C_6H_{14}, i $C_3H_7\ NH_2$, n $C_3H_7\ NH_2$. Selon SCHURATH (13), la réaction (2) ci-dessus n'a pas lieu. Par contre, deux radicaux NH_2 s'additionnent pour former l'hydrazine :

$$2\ NH_2 \rightarrow N_2H_4 \qquad (3)$$

GESSER (38) n'a pas trouvé d'hydrazine dans ses expériences.

SCHURATH (39) a proposé les mécanismes suivants :

$$H + NH_2 \rightarrow NH_3 \qquad (17)$$

$$H + C_3H_7 \rightarrow C_3H_8 \qquad (18)$$

pour expliquer le rendement 0,7 de formation de l'hydrogène au lieu de 1.

Afin d'expliquer le rendement quantique élevé de formation de propylène de 0,16 au lieu de 0,064 comme il devait être, ils ont proposé les réactions suivantes :

$$NH_2 + C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + NH_3 \qquad (19)$$

$$H + C_3H_7 \rightarrow H_2 + C_3H_6 \qquad (20)$$

---- oOo ----

- CHAPITRE II -

METHODES EXPERIMENTALES

--- oOo ---

I - APPAREILLAGES POUR LES TRAVAUX SOUS VIDE

I-1. Dispositif de préparation des mélanges gazeux réactifs

Le montage comporte une unité de pompage qui permet d'obtenir un vide de 10^{-5} torr (Fig. II-1) et un système de mesure de vide : une jauge Mc LEOD (K) dont le domaine de mesure est 10^{-1} - 10^{-5} torr et une jauge PIRANI dont l'échelle de mesure varie de 0,1 à 10^{-3} torr pour les lectures rapides.

Les pressions de gaz réactifs sont mesurées au moyen de deux manomètres en U, l'un à mercure pour les pressions comprises entre 20 et 800 torrs, l'autre à huile de silicone SI 764 pour les pressions comprises entre 0,5 et 100 torrs.

L'ammoniac est conservé à l'état liquide dans un ballon de 100 cm^3 (A) immergé dans un mélange de carboglace et d'alcool. Il contient du sodium métallique absorbant les traces d'eau de l'ammoniac. La couleur bleue de la solution NH_3-Na permet de contrôler que la quantité de sodium est en excès par rapport aux traces d'eau.

Avant chaque emploi, l'ammoniac est distillé dans le ballon de réserve (M), condensé à 77°K et dégazé plusieurs fois par pompage à 10^{-5} torr.

L'isobutane, condensé dans les réserves (C), subit également

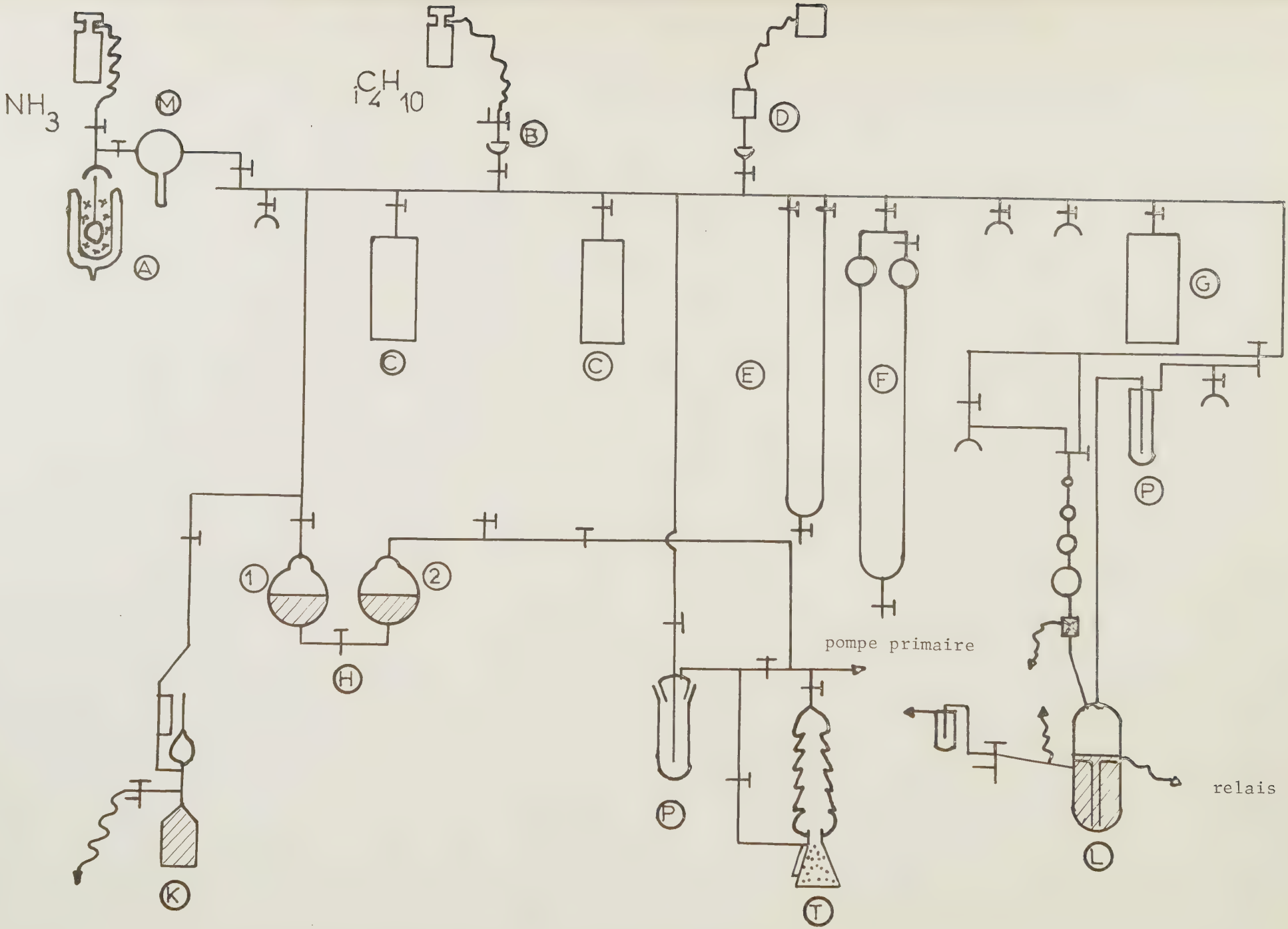


Figure II-1 : Dispositif de préparation des mélanges gazeux réactifs

Ⓐ Système de purification et stockage de l'ammoniac, NH_3.

Ⓑ Entrée de l'isobutane i C_4H_{10}

Ⓒ Réserves de gaz

Ⓓ Jauge électronique

Ⓔ Manomètre à mercure

Ⓕ Manomètre à huile

Ⓖ Mélangeur des gaz

Ⓗ Régulateur de pressions à mercure

Ⓚ Jauge Mc LEOD

Ⓜ Ballon de réserve de l'ammoniac

Ⓟ Pièges

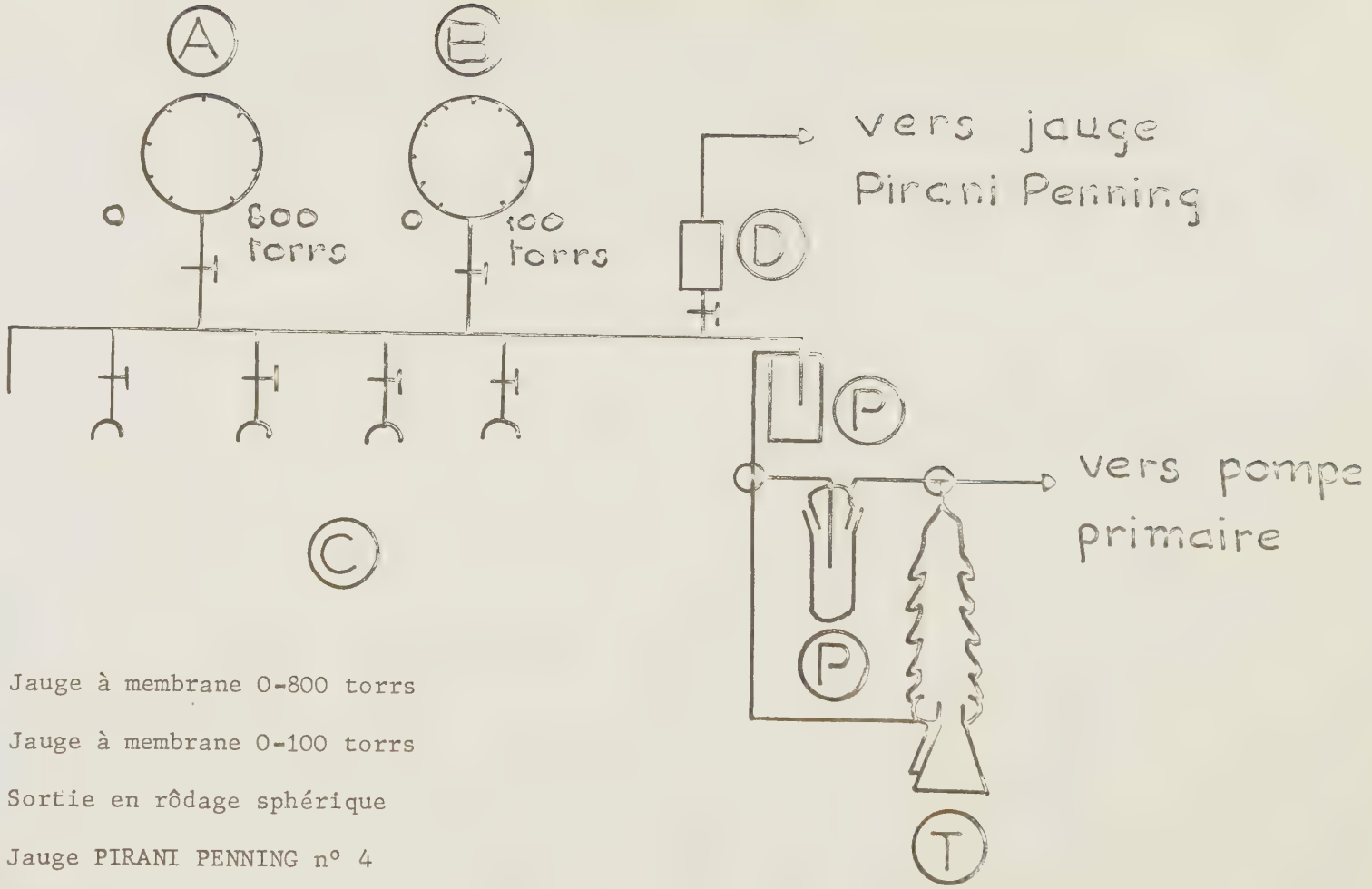
Ⓣ Pompe à diffusion d'huile

Ⓛ Pompe TOEPLER-Mc LEOD automatique

Carboglace dans l'alcool

Mercure

Huile de silicone



(A) Jauge à membrane 0-800 torrs

(B) Jauge à membrane 0-100 torrs

(C) Sortie en rôdage sphérique

(D) Jauge PIRANI PENNING n° 4

(P) Pièges

(T) Pompe à diffusion d'huile

Figure II-2 : Dispositif exempt de graisse et de mercure

plusieurs cycles de dégazage.

Pour ajuster les pressions, nous faisons varier le volume de l'installation au moyen de deux ballons communicants (H), remplis de mercure jusqu'à leur moitié. On modifie le niveau du mercure dans le ballon 1, soit en introduisant de l'air, soit en faisant le vide dans le ballon 2.

Les réserves (C) servent, soit à stocker les gaz, soit à stocker les mélanges gazeux.

Le système de pompe TOEPLER-Mc LEOD automatique (L) sert à collecter les gaz légers (H_2 et N_2) de la réaction photochimique et mesurer leur quantité avec précision. Les gaz sont détendus dans un grand volume dans lequel on fait ensuite monter le mercure. Ils sont ainsi comprimés dans un petit volume et retenus par une soupape. Après un certain temps de pompage, on fait monter le mercure dans le volume calibré, la quantité de gaz est mesurée par le produit P.V.

I-2. Dispositif exempt de graisse et de mercure

Pour éviter le phénomène d'adsorption des produits par la graisse et la photosensibilisation par la vapeur de mercure, nous avons réalisé une deuxième ligne de vide (Fig. II-2) exempte de graisse et de mercure.

Le système de pompage est identique à celui de l'installation précédente. Les pressions des gaz réactifs sont mesurées par deux jauges à membrane de la société WALLACE et TIERNAN. Le vide est contrôlé par une jauge PENNING n° 4.

Cette installation permet éventuellement de remplir les lampes sans risque de contamination par le mercure.

II - CELLULES D'IRRADIATION

Les cellules d'irradiation en pyrex ont la forme cylindrique, de 120 mm de longueur et de 60 mm de diamètre (Fig. II-3). Une extrêmité du cylindre est formée par une fenêtre en quartz SUPRASIL II collée au moyen d'une résine époxy dont la tension de vapeur est inférieure à 10^{-8} torr.

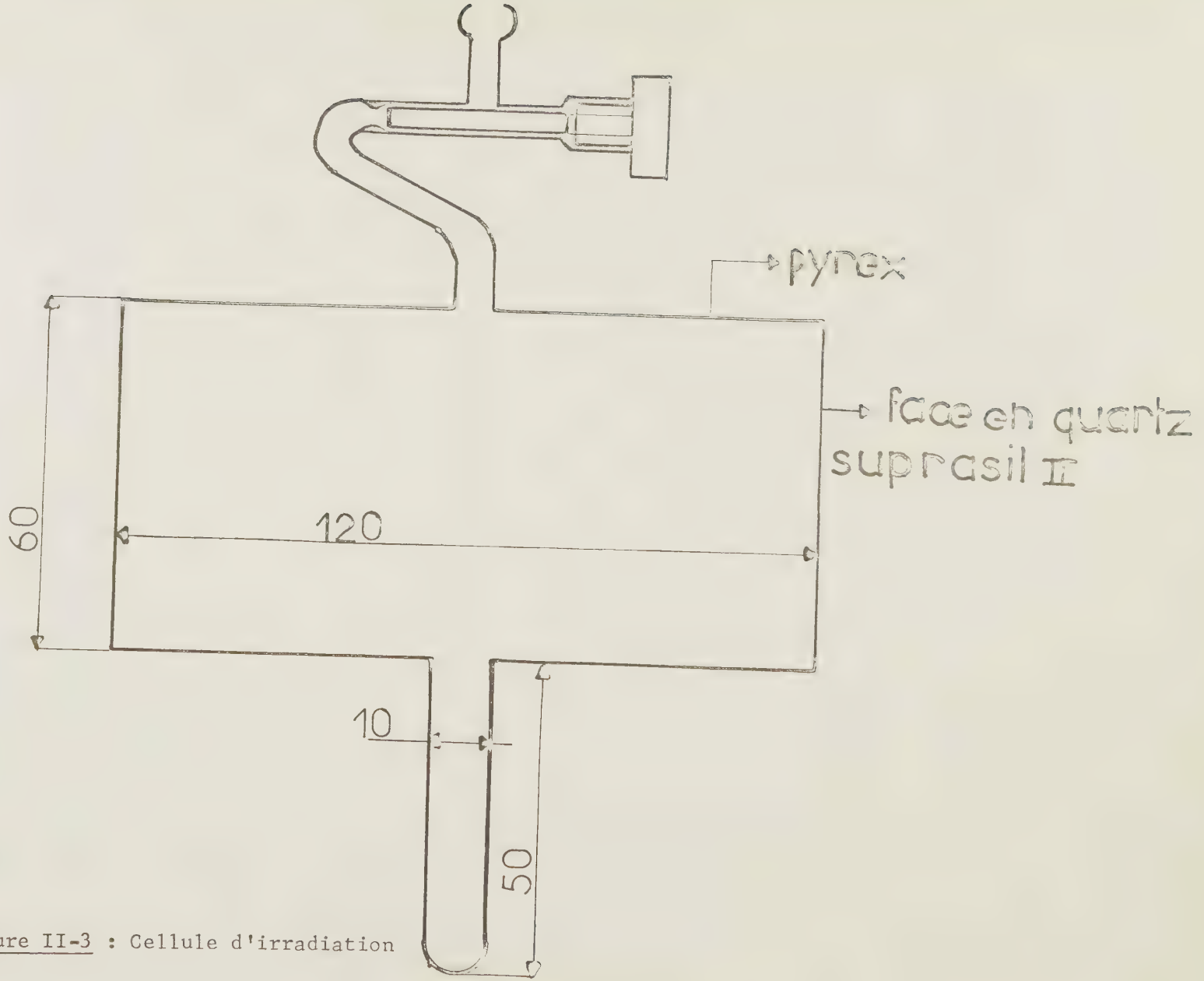


Figure II-3 : Cellule d'irradiation

A la partie inférieure se trouve un doigt qui permet de condenser les gaz à la température de l'azote liquide. Le robinet de la cellule est en téflon et comporte un joint torique en viton.

III - SOURCE D'IRRADIATION : LAMPE A VAPEUR D'IODE

III-1. Principe de fonctionnement

Nous utilisons une lampe à décharge sans électrode. L'énergie nécessaire au fonctionnement de la lampe est fournie par un générateur de micro-ondes.

Dans la lampe à vapeur d'iode, on ajoute de l'argon qui, une fois la décharge établie, absorbe l'énergie des micro-ondes, par transfert d'énergie, excite l'iode. Les molécules d'iode, à l'état excité, se dissocient pour donner les atomes isolés excités. Ces atomes d'iode se désactivent pour émettre la radiation à 2062 Å.

La pression d'argon doit être comprise entre certaines limites. Au-dessous de 0,1 torr, le libre parcours moyen des atomes d'argon est trop grand pour que les chocs soient importants ; par contre, au-dessus de 10 torrs, ce parcours est trop faible, il en résulte que l'intensité du champ électromagnétique, dans la cavité de résonance couplée avec la lampe que nous décrirons plus loin, doit être très élevée pour que la décharge existe.

Dans un champ électrique, créé par micro-ondes, les électrons oscillent selon la fréquence imposée, mais en quadrature avec le champ électrique. C'est seulement lors de chocs que cette relation en phase est détruite, permettant aux électrons d'acquérir une énergie suffisante pour ioniser les atomes d'argon (34), (35) et (36). Dans un champ de micro-ondes, l'énergie moyenne des électrons est de l'ordre de 0,01 eV. Ils n'accumulent que lentement l'énergie nécessaire pour exciter ou ioniser les atomes d'argon par collisions.

III-2. Description de la lampe à vapeur d'iode

La lampe comporte un ballon en pyrex de volume, approximativement, de 250 cm^3 (Fig. II-4). On y soude deux parties cylindriques, l'une fermée sert à garder l'iode sous forme cristalline, l'autre se termine par une fenêtre en SUPRASIL II. Le quartz SUPRASIL II laisse

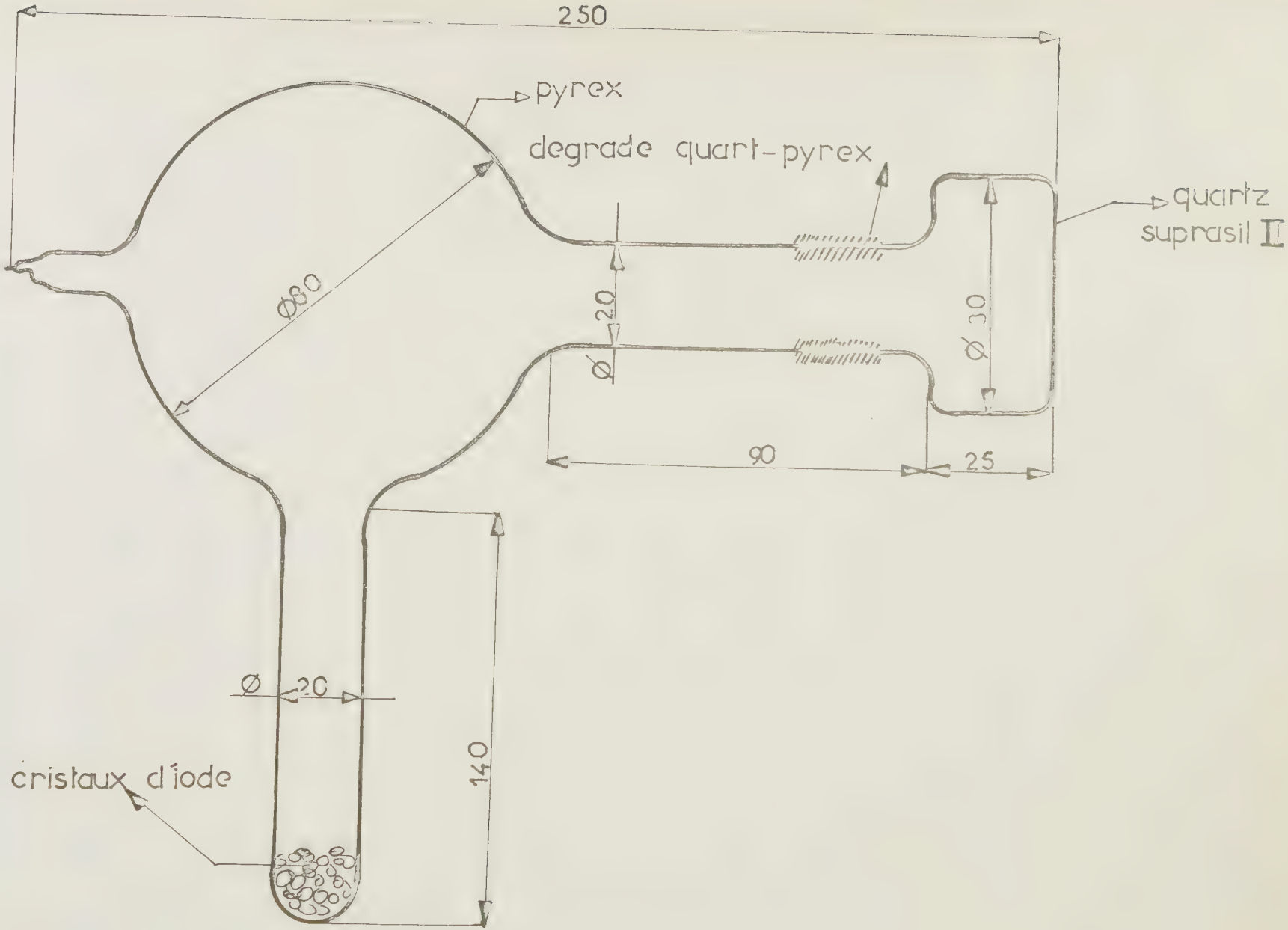


Figure II-4 : Lampe à vapeur d'iode

passer 90 % de la radiation à 2062 Å.

La lampe contient de l'iode à sa tension de vapeur qui est à la température ambiante de 0,25 torr et de l'argon à une pression de 0,8 torr.

Nous avons construit une installation spéciale pour remplir la lampe (Fig. II-5). La lampe ne doit contenir, ni les gaz étrangers O_2, N_2, ni surtout les traces d'eau, afin d'avoir la radiation monochromatique à 2062 Å.

Le remplissage de la lampe se fait après dégazage à 10^{-5} torr et chauffage à 200°C, afin d'éliminer l'eau encore adsorbée sur les parois. Après avoir rempli l'installation d'argon à la pression de 0,8 torr, nous soudons la partie (B). L'iode est sublimé de la réserve (A) dans la partie contenant de l'anhydride phosphorique. En effet, malgré toutes les précautions prises, il existe toujours des traces d'eau dans l'appareillage. Ces traces d'eau sont absorbés par l'anhydride phosphorique pendant trois jours. L'iode est sublimé ensuite de la partie centrale, contenant l'anhydride phosphorique, dans le doigt de l'ampoule prévu à cet effet. La lampe est ensuite scellée en (C).

III-3. Description de la cavité de résonance

L'énergie électromagnétique, nécessaire au fonctionnement de la lampe, est fournie par un générateur de micro-ondes de la société E.F.I. Ce générateur, de 200 watts de puissance, fournit des micro-ondes de 2450 M Hz, soit 12,25 cm. L'énergie est transportée du générateur à la cavité de résonance par un câble coaxial.

Nous avons construit une cavité de résonance d'impédance 50 Ω, suivant les caractéristiques fournies par BROIDA (37) (Fig. II-6).

Nous avons cependant modifié légèrement cette cavité afin d'en améliorer le rendement de fonctionnement. L'accordeur d'impédance simple est remplacé par un accordéon double qui permet un réglage plus fin de l'impédance du système. Nous avons également ajouté un piston, glissant dans la partie supérieure de la cavité, pour mieux régler son impédance. De plus, une mince couche d'or a été déposée sur les parois internes de la cavité afin d'en améliorer la conductivité électrique qui, par ailleurs, reste stable dans le temps.

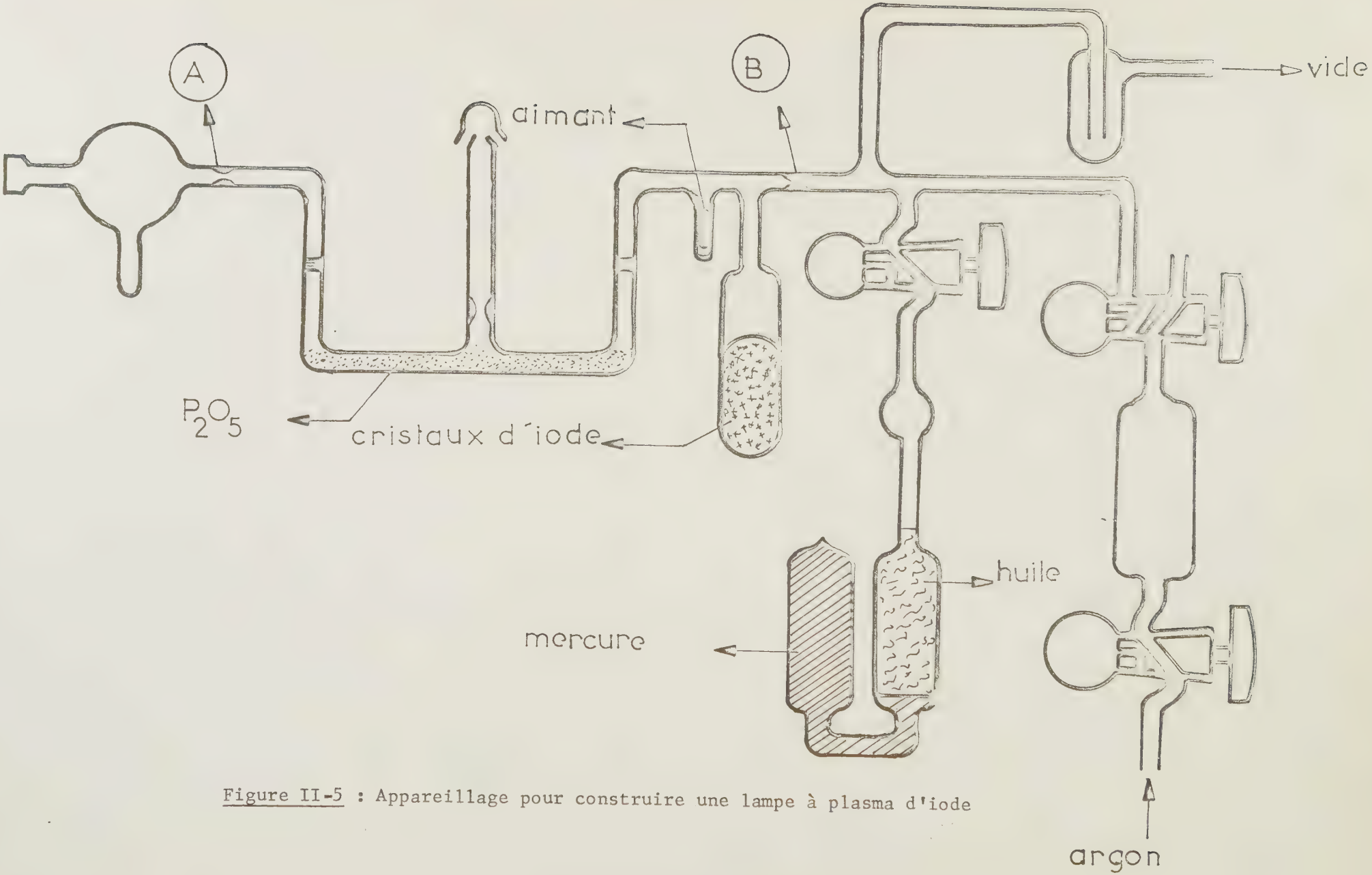


Figure II-5 : Appareillage pour construire une lampe à plasma d'iode

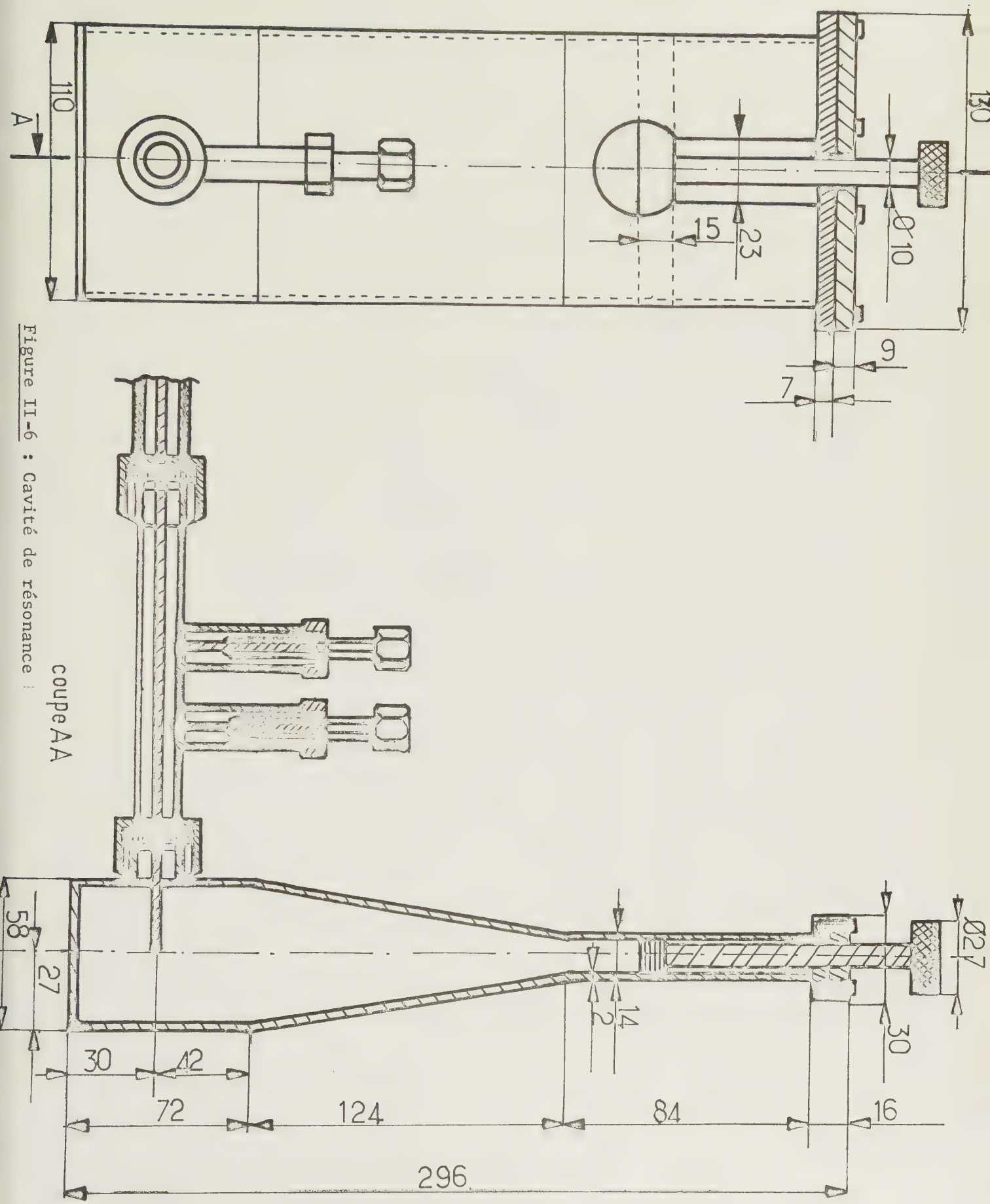
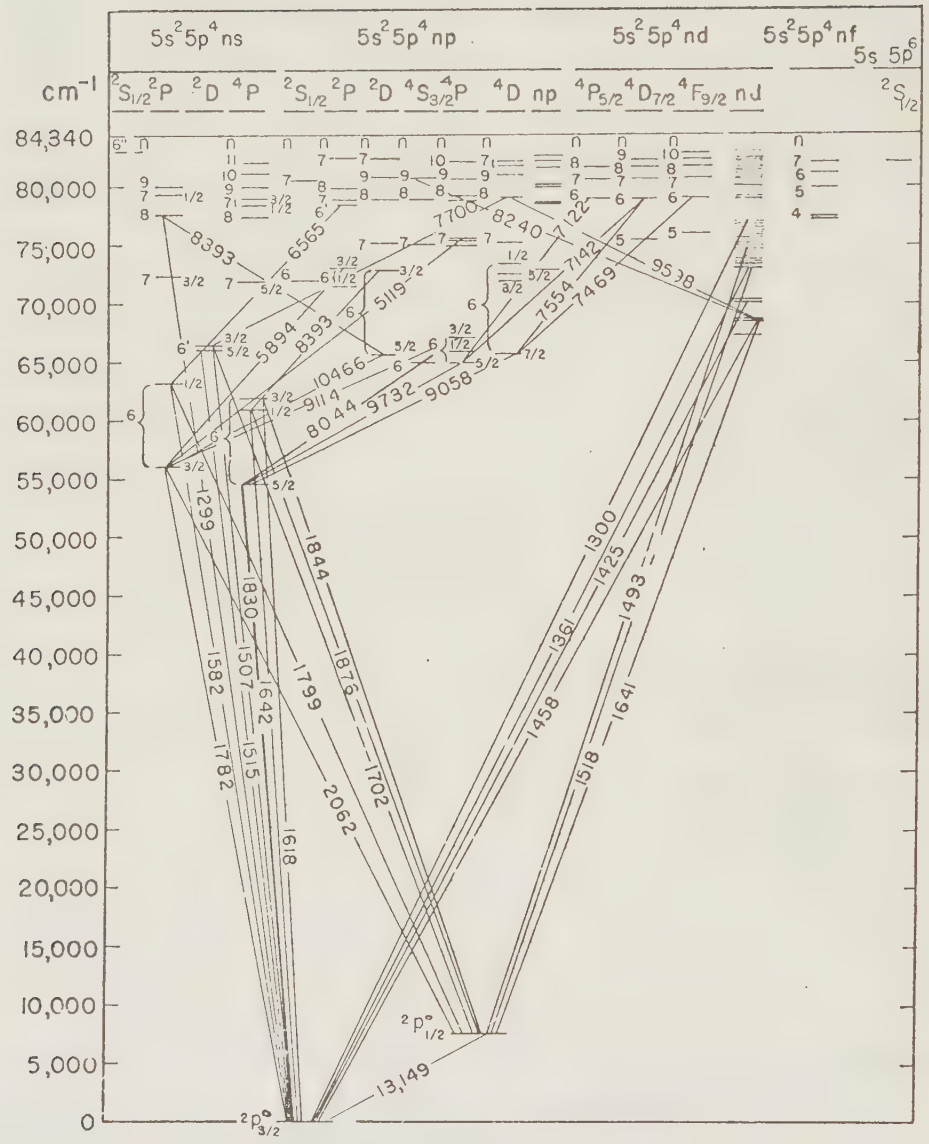


Figure II-6 : Cavité de résonance



- Figure II-7 -

Diagramme énergétique de l'iode

Nous avons également augmenté le diamètre de la décharge dans la cavité en vue d'obtenir des intensités lumineuses plus élevées.

Il est nécessaire qu'il existe un bon couplage entre la cavité et la lampe pour que le maximum d'énergie électromagnétique soit transformé en énergie lumineuse. Si ce n'était pas le cas, non seulement l'énergie lumineuse obtenue serait plus faible, mais une partie des micro-ondes serait renvoyée vers le magnétron qui risquerait d'être détruit.

Afin de régler la cavité, nous commençons par utiliser un câble coaxial de 6 m de longueur, d'impédance : 50 Ω, avec une perte en énergie de 1 décibel/m. Dans ces conditions, le magnétron est toujours protégé même si le couplage est mauvais. Nous ajustons alors l'accord de la cavité jusqu'à ce que l'intensité lumineuse de la lampe soit maximale. Ce réglage fait, on remplace le câble de 6 m par celui de 1,5 m qui, bien entendu, transmet une énergie plus élevée.

III-4. Spectre d'émission de la lampe à vapeur d'iode

Le spectre d'émission de la lampe à plasma d'iode contient des raies à 2062 Å et de plus courtes longueurs d'onde. Le spectre est analysé en détail par KIESS et CORLISS (38) et les niveaux d'énergie sont établis par MOORE (39) (Fig. II-7).

On peut voir, sur le diagramme, la raie intense de 2062 Å, correspondant à la transition entre les niveaux 6s ($^2P_{3/2}$) et 5p ($^1P_1$). Cette raie n'est donc pas une raie de résonance d'atome d'iode. KIESS et CORLISS (38) n'ont observé aucune radiation entre 2062 Å et 3552 Å. Les raies de plus courtes longueurs d'onde, par rapport à 2062 Å, sont situées essentiellement à 1876, 1844 et 1830 Å. L'intensité de la raie 2062 Å est environ 30 fois plus intense que ces raies (38).

Le spectre d'émission de notre lampe (Fig. II-8) a été enregistré au moyen d'un monochromateur JOBIN-YVON équipé d'un photomultiplicateur E.M.I. type 9558 QB. Sur notre spectre, nous observons des raies supplémentaires à 3100 Å. Nous pensons qu'elles proviennent des impuretés. Pour l'étude de la photolyse de l'ammoniac qui commence à absorber à 2200 Å, ces radiations ne gênent pas le mécanisme réactionnel. Pour éliminer les longueurs d'onde à 1830, 1844 et 1876 Å, nous utilisons une cellule contenant de l'eau qui les absorbe. Cette cellule

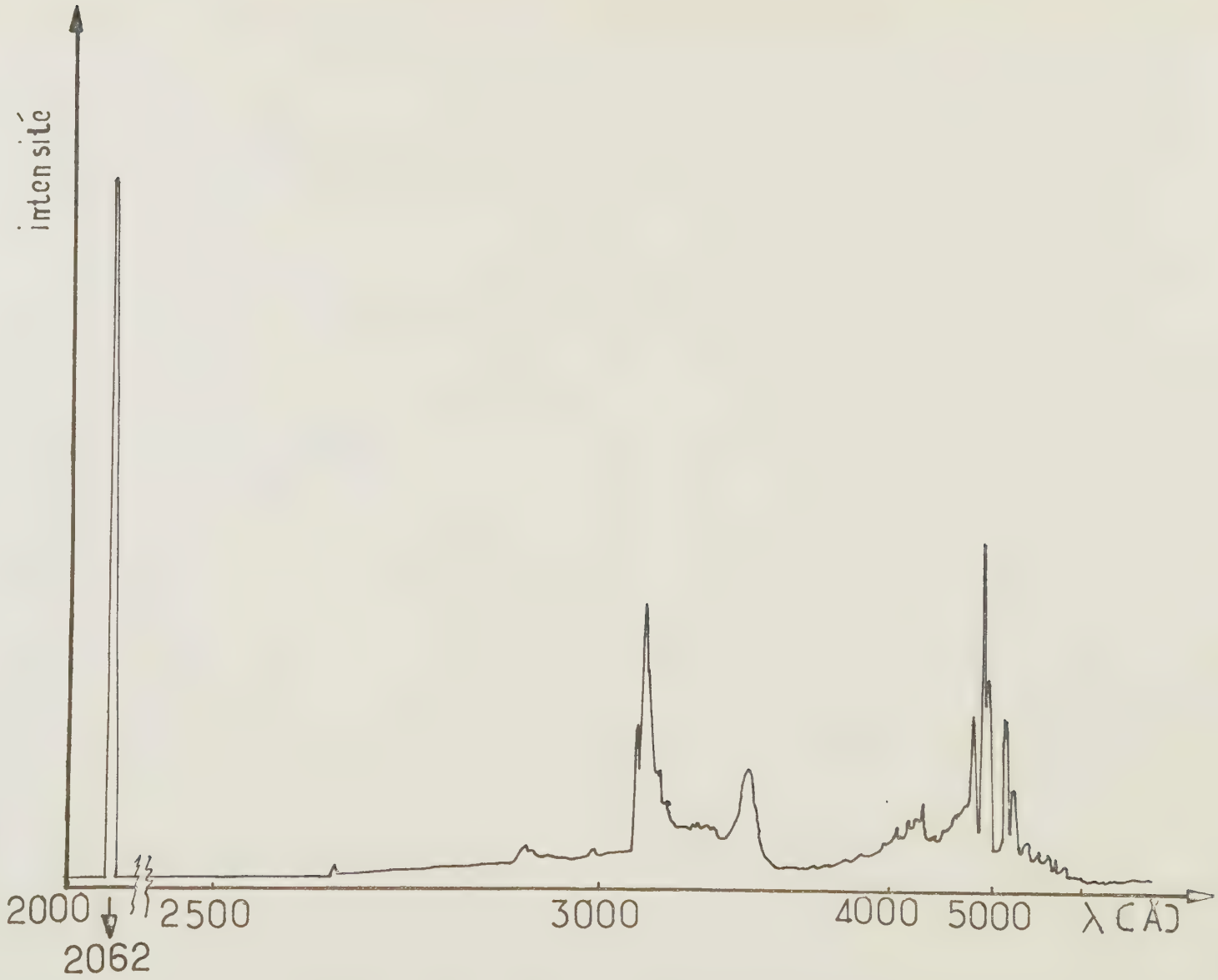


Figure II-8 : Spectre d'émission de la lampe à vapeur d'iode

a un diamètre de 60 mm et une épaisseur de 15 mm. Une circulation d'eau externe permet de refroidir le filtre.

III-5. Actinométrie

Pour mesurer le nombre de photons émis par la lampe, nous avons adopté l'acide bromhydrique gazeux comme actinomètre.

WARBURG (40) a été le premier à étudier la réaction de photodécomposition de l'acide bromhydrique, HBr, en phase gazeuse. FASS, MARTIN et WILLIART (41) (42) ont complété récemment cette étude.

Le spectre d'absorption de l'acide bromhydrique gazeux est connu dans l'ultraviolet, avec un maximum vers 2100 Å.

On admet généralement que la photolyse de l'acide bromhydrique, dans la région 2100 Å, suit le mécanisme*:

$$HBr \rightarrow H^* + Br \qquad (1)$$

$$H^* + HBr \rightarrow H_2 + Br \qquad (2^*)$$

$$2\,Br + M \rightarrow Br_2 + M \qquad (5)$$

$$H^* + Br_2 \rightarrow HBr + Br \qquad (3^*)$$

$$H^* + M \rightarrow H + M \qquad (4)$$

$$H + HBr \rightarrow H_2 + Br \qquad (2)$$

$$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br \qquad (3)$$

Pour les taux de conversion très faibles, les réactions (3), (3^*) et (5) n'interviennent pas et on peut considérer que le rendement quantique de formation de l'hydrogène moléculaire est 1.

Nous admettons qu'à 2062 Å ce rendement est le même qu'à 2100 Å. Le coefficient d'extinction molaire de l'acide bromhydrique est 155 l mole^{-1} cm^{-1}. A une pression de 60 torrs, la densité optique de HBr est de l'ordre de 8 pour un parcours optique de 120 mm. L'acide bromhydrique absorbe donc tous les photons émis par la lampe à vapeur d'iode.

---

*Note : H^* est un atome d'hydrogène chaud. La numérotation des réactions de la photolyse de l'acide bromhydrique est évidemment différente de celle de la photolyse de l'ammoniac.

Nous avons d'abord étudié la puissance de la lampe en plaçant la cellule irradiée contre la face de sortie de la lampe. Nous mesurons la quantité d'hydrogène formée par la réaction de photolyse de l'acide bromhydrique à l'aide de l'appareil TOEPLER-Mc LEOD. La puissance maximale de la lampe, donnée par cet actinomètre est de l'ordre de 10^{17} photons/s.

Cependant, pour obtenir une mesure précise des rendements quantiques de la réaction étudiée, on doit s'assurer que tous les photons traversant la face d'entrée de la cellule irradiée sont complètement absorbés par l'acide bromhydrique et l'ammoniac. Il est alors nécessaire de placer la cellule à une certaine distance de la source en installant, sur le parcours optique, un diaphragme pour limiter le plus possible les pertes de photons, sur les parois de la cellule, dues à une divergence trop importante du faisceau lumineux. De plus, nous choisissons les pressions de l'ammoniac et de l'acide bromhydrique de telle sorte que la densité optique, sur le même trajet optique, soit identique pour les deux gaz. Nous avons généralement choisi une pression de 40 et 60 torrs pour l'ammoniac et l'acide bromhydrique respectivement. Dans ces conditions, l'intensité disponible donnée par l'actinomètre d'acide bromhydrique est de l'ordre de 2.10^{15} photons/s.

IV - ANALYSE DES PRODUITS FORMES

On distingue, parmi les produits de la réaction, les produits non condensables à la température de l'azote liquide : l'azote et l'hydrogène, et les produits condensables : hydrocarbures et amines.

L'azote et l'hydrogène sont formés dans la cellule réactionnelle à une pression très faible, de l'ordre de 0,1 torr. Ils sont pompés au moyen du système TOEPLER-Mc LEOD automatique, les gaz condensables étant retenus dans le doigt de la cellule refroidi à 77°K. La quantité totale de gaz est mesurée avec précision dans les volumes calibrés. Les proportions des différents constituants sont déterminées au moyen d'un spectrographe de masse A.E.I. M.S. 10, préalablement étalonné.

Pour analyser et doser les produits condensables, nous disposons d'un chromatographe HEWLETT-PACKARD 5750 G à double colonne, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

Nous avons mis au point une colonne de carbowax pour séparer les amines et les hydrocarbures lourds. C'est une colonne en acier inoxydable de 1/8ième de pouce de diamètre et 10 m de longueur, contenant du chromosorb W 45-60 mesh traité à 15 % en poids de potasse et 30 % en poids de carbowax 1500.

Pour séparer les hydrocarbures légers, l'isobutane et l'isobutène, nous utilisons une colonne de gel de silice de 1/8 ième de pouce de diamètre et de 1,2 m de longueur. Il contient du gel de silice de 100-200 mesh. Avant de remplir la colonne, le gel de silice est mis à l'étuve à 100°C pendant 24 h pour l'activer.

Nos deux colonnes séparent les produits à la même température de 60°C au même débit de 30 cc/minute du gaz vecteur : l'hélium.

La plupart des produits de la réaction ont été identifiés, soit par leur temps de rétention, soit par un spectromètre de masse couplé à un chromatographe mis à notre disposition par l'Institut du Pin de l'Université de Bordeaux I.

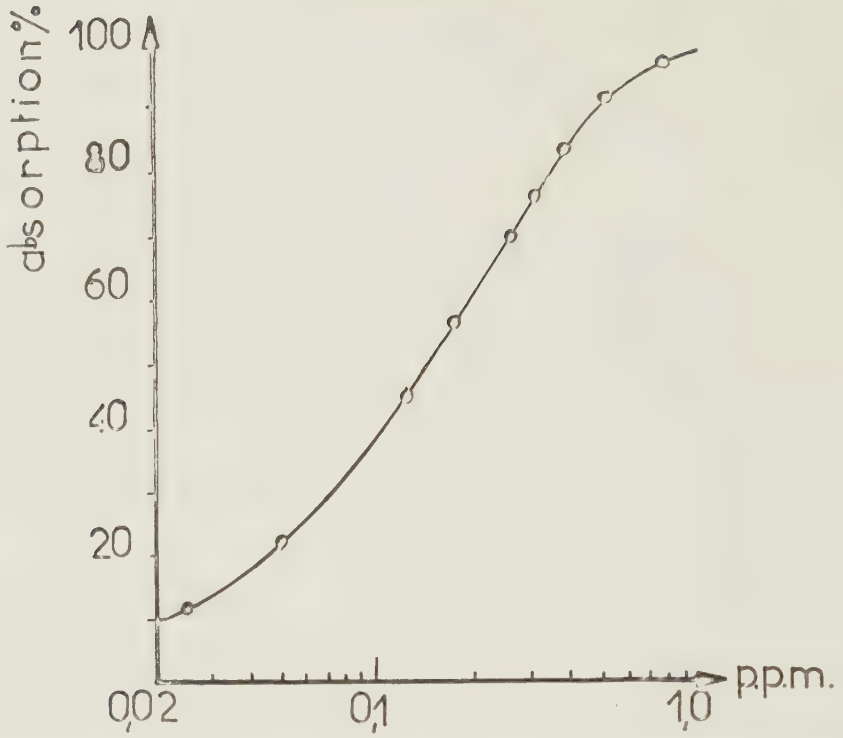
Pour mesurer les rendements quantiques des différents produits, le chromatographe est étalonné en détendant, dans le volume calibré d'une vanne d'injection, les produits de référence. Ceux-ci sont introduits dans la cellule de réaction à une pression bien déterminée. On obtient ainsi une relation directe entre la pression des produits de la réaction photochimique dans la cellule et le signal correspondant donné par le chromatographe.

L'hydrazine est dosée par une méthode colorimétrique mise au point par WATT et CHRISP (43). Ce composé forme, avec le diméthyl-para-aminobenzaldéhyde, un complexe de couleur jaune dont le maximum d'absorption se trouve à 4580 Å (Fig. II-9). Le reste des produits dans la cellule, après les injections dans le chromatographe, est dissous dans l'eau et l'hydrazine est dosée sur un spectrocolorimètre SAFAS.

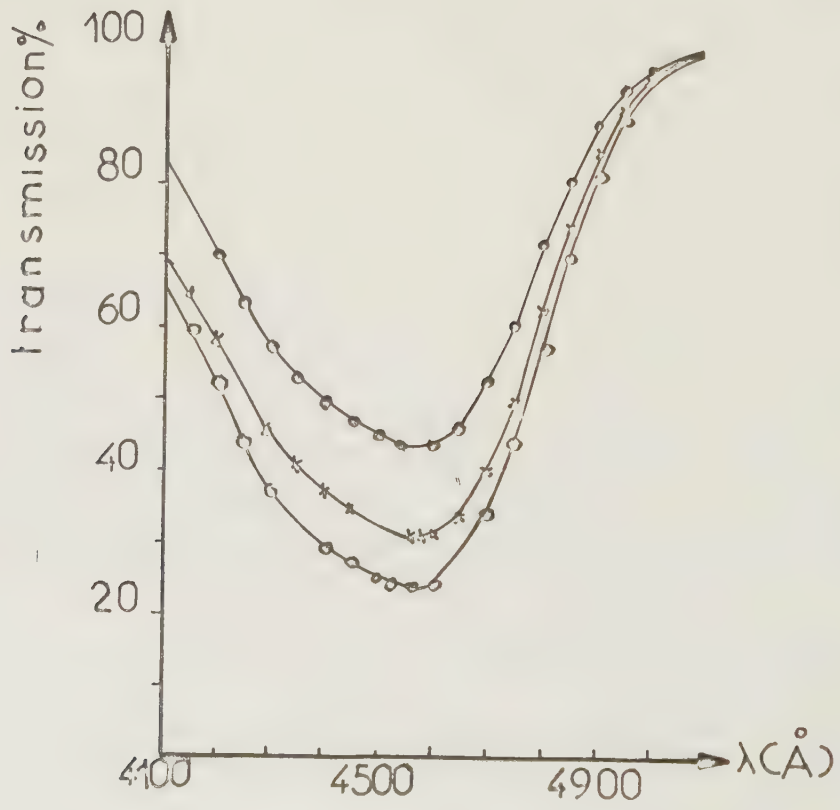
V - PRODUITS UTILISES

L'ammoniac utilisé est fourni par l'AIR LIQUIDE, avec un degré de pureté de 99,96 %. Les impuretés sont l'eau et l'air. Les traces d'eau sont absorbées par le sodium métallique et l'air est éliminé par les dégazages.

Figure II-9 :



Courbe d'étalonnage de l'hydrazine avec le diméthyl-para-aminobenzaldéhyde à 4850 Å



Spectre d'absorption du complexe hydrazine diméthyl-para-aminobenzaldéhyde

L'isobutane est également fourni par l'AIR LIQUIDE avec un degré de pureté de 99,95 %. L'analyse chromatographique a montré l'existence des traces d'isobutène, de l'ordre de 0,01 %. Il est utilisé directement dans la plupart des manipulations après un cycle de dégazages. Nous avons vérifié que ces traces d'isobutène n'interviennent pas dans les réactions étudiées en effectuant des manipulations avec l'isobutane purifié par chromatographie sur la colonne de gel de silice.

L'acide bromhydrique est fourni par la Compagnie MATHESON avec un degré de pureté de 99,9 %. Les traces de brome sont éliminées par distillation à basse température.

L'ammoniac deutérié est fourni par le C.E.A. avec un degré isotopique supérieur à 99,7 %.

--- oOo ---

- CHAPITRE III -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

--- oOo ---

Nous avons trouvé que, pour photolyser un pour-cent d'ammoniac contenu dans une cellule de 168 cm^3 sous une pression partielle égale à 40 torrs, il faut 30.10^{17} photons.

L'analyse chromatographique nous a permis d'identifier, après photolyse du mélange gazeux de l'ammoniac et de l'isobutane, les produits majeurs suivants : l'azote N_2, l'hydrogène H_2, la tertiobutylamine $(CH_3)_3\ C\ NH_2$, l'hydrazine N_2H_4, le tétraméthyl 2,2,3,3 butane $(CH_3)_3\ C\ C\ (CH_3)_3$, le triméthyl 2,2,4 pentane $(CH_3)_3\ C\ CH_2\ CH\ (CH_3)_2$, le diméthyl 2,5 hexane $(CH_3)_2\ CH\ (CH_2)_2\ CH\ (CH_3)_2$.

Pour déterminer les mécanismes de la réaction photochimique de l'ammoniac, irradié à 2062 Å, la présence de l'isobutane agissant comme capteur d'atomes d'hydrogène, nous avons mesuré les variations des rendements quantiques de tous les produits de la réaction en fonction de divers paramètres de la réaction, pour des taux de conversion très faibles.

Nous avons étudié l'influence des quatre paramètres suivants : le nombre total des photons absorbés pour l'ammoniac à l'intensité constante de la lumière émise par la lampe, la pression partielle de l'isobutane et de l'ammoniac, l'intensité de la lampe, toutes les expériences étant effectuées à la température ambiante.

Les mesures des rendements quantiques nécessitent que l'intensité de la lampe, en fonction du temps, soit relativement stable. Après une période de chauffage qui varie entre 30 minutes et 1 heure, nous avons vérifié que l'intensité de la lampe est stable à quelques pourcents près au cours d'une journée.

L'intensité lumineuse absorbée par le mélange réactionnel, mesurée par actinomètre, peut varier de 1 à 2.10^{15} photons/s selon les conditions que l'on impose à notre système.

Pour obtenir des mesures précises des rendements quantiques, nous effectuons toujours une actinométrie avant chaque irradiation du mélange gazeux, en photolysant l'acide bromhydrique dans la même cellule d'irradiation que celle utilisée au cours de l'expérience.

Sur la figure III-1 (a), nous avons représenté un chromatogramme type, fourni par la colonne de carbowax. Les produits sortent dans l'ordre suivant : l'isobutane, l'ammoniac, le triméthyl 2,2,4 pentane $(CH_3)_3\ C\ CH_2\ CH\ (CH_3)_2$, le diméthyl 2,5 hexane $(CH_3)_2\ CH\ (CH_2)_2\ CH\ (CH_3)_2$, le tétraméthyl 2,2,3,3 butane $(CH_3)_3\ C\ C\ (CH_3)_3$ et la tertiobutylamine $(CH_3)_3\ C\ NH_2$.

Nous avons représenté, sur la figure III-1 (b), un chromatogramme type, fourni par la colonne de gel de silice. Nous avons identifié, dans l'ordre, les produits suivants : le méthane CH_4, l'éthane C_2H_6, le propane C_3H_8, l'isobutane i C_4H_{10} et l'isobutène i C_4H_8. Les hydrocarbures légers CH_4, C_2H_6 et C_3H_8 ne sont produits que sous forme de traces . Nous négligerons ces produits qui proviennent probablement de dissociations secondaires.

I - EFFET DE LA DUREE D'IRRADIATION

Dans cette série de manipulations, nous irradions un mélange de 40 torrs d'ammoniac et de 100 tors d'isobutane. Nous faisons varier le taux de conversion de l'ammoniac de 0 à 5 %.

Nous représentons, sur la figure III-2, les rendements quantiques de formation des produits en fonction du nombre total de photons absorbés

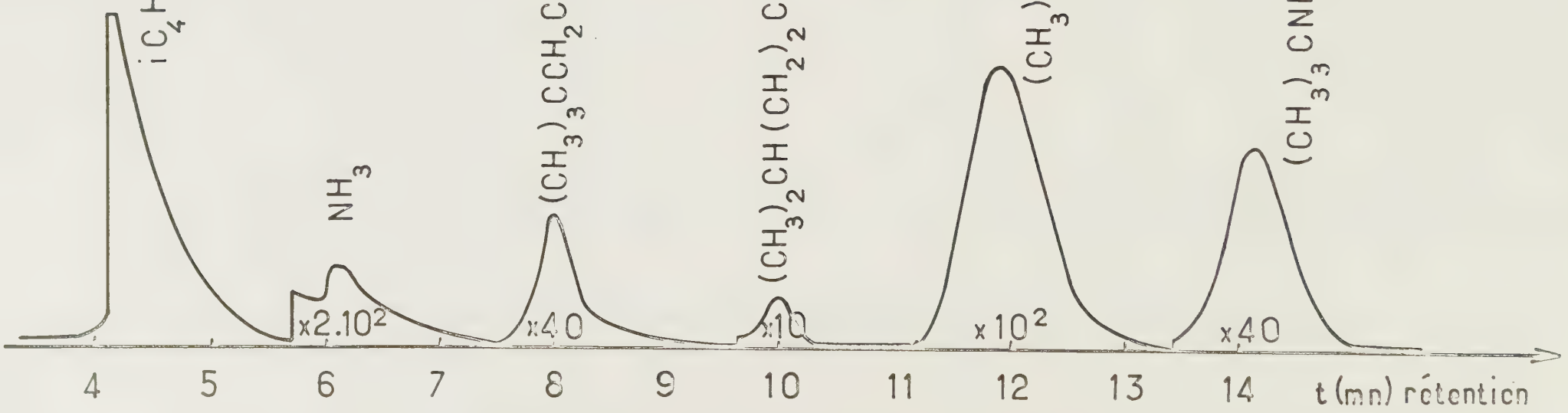


Figure III-1 (a) : Chromatogramme type, fourni par la colonne de carbowax

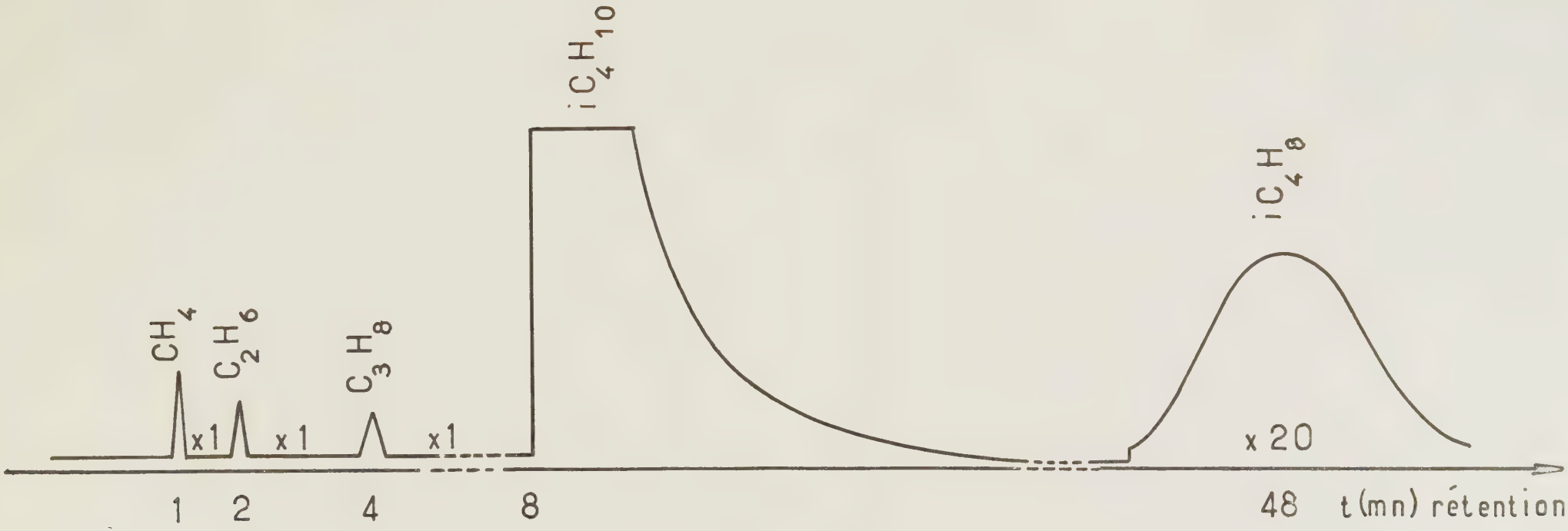


Figure III-1 (b) : Chromatogramme type, fourni par la colonne de gel de silice

Figure III-2 (a)

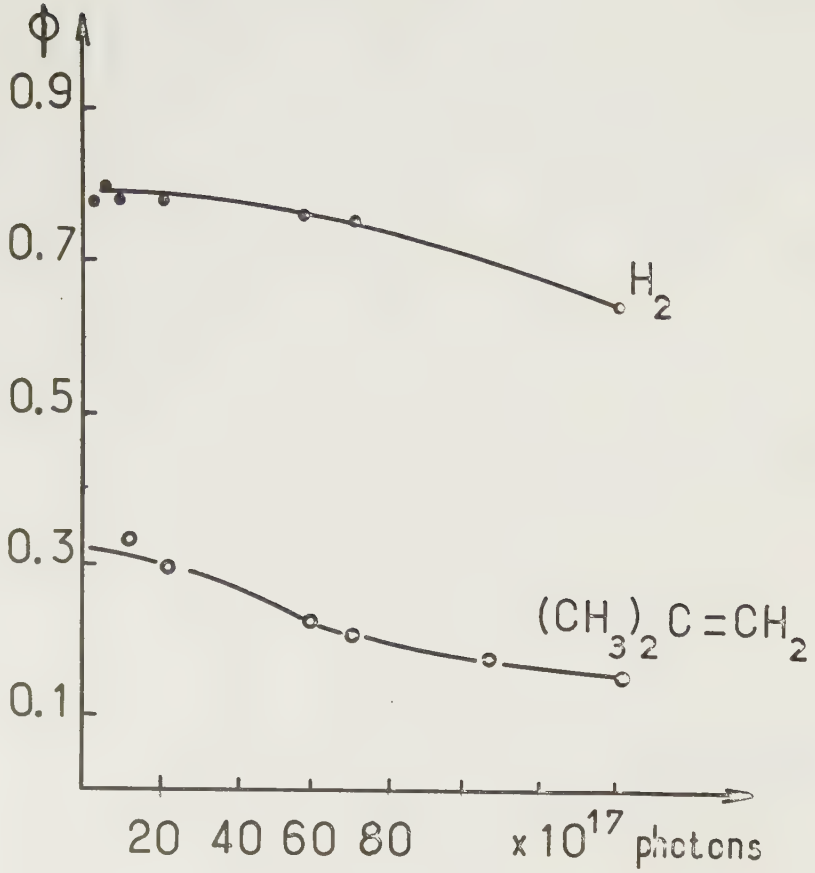
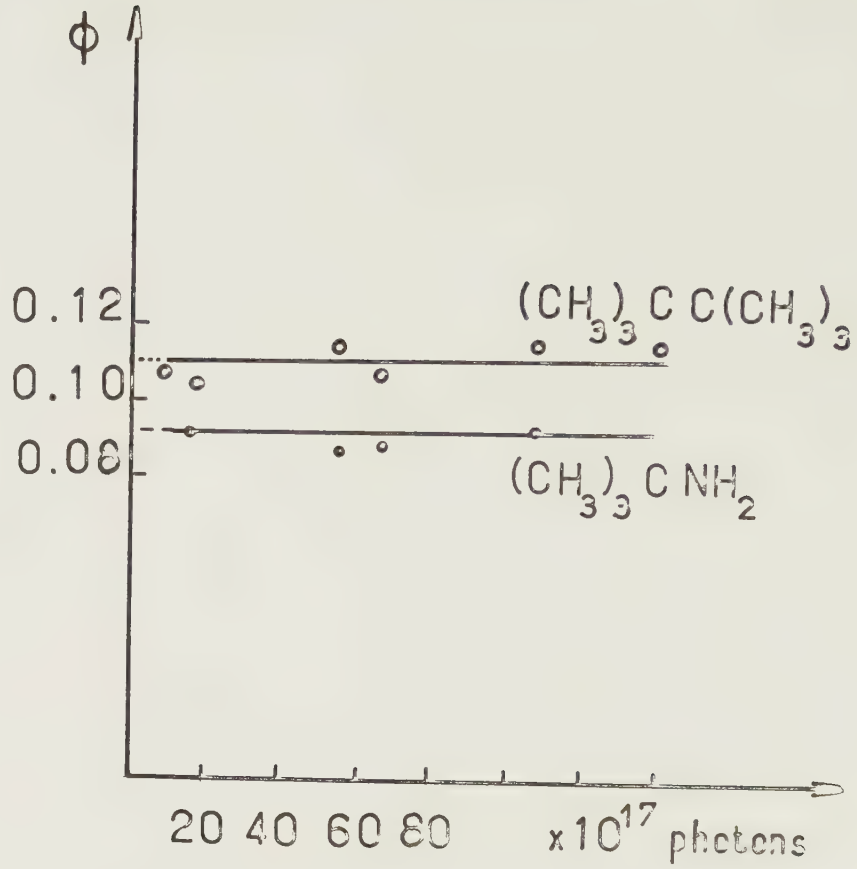


Figure III-2 (b)



Rendements quantiques des produits formés en fonction de la durée d'irradiation.
Mélange de 40 torrs d'ammoniac et de 100 torrs d'isobutane.

Figure III-2 (c)

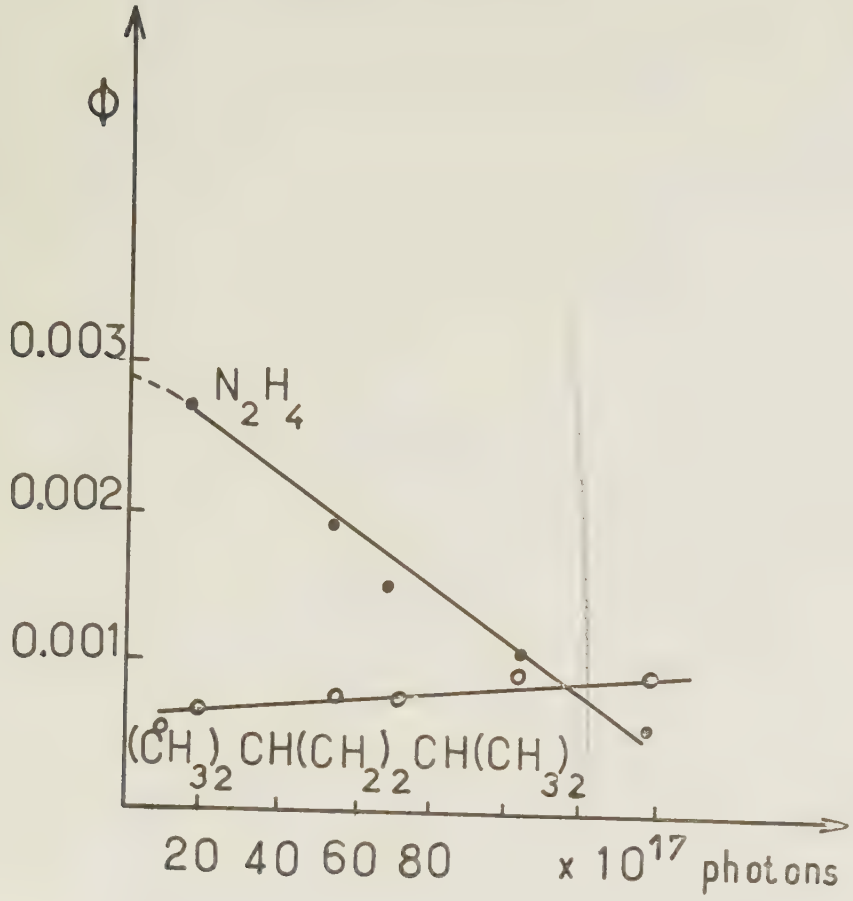
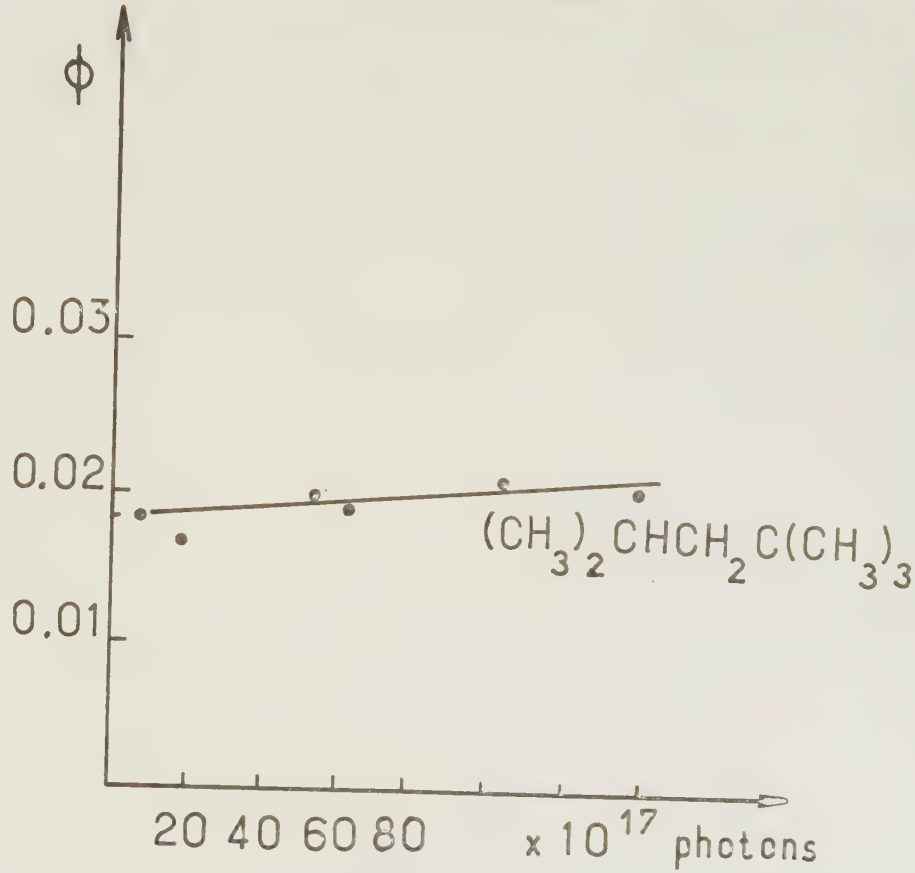


Figure III-2 (d)



Rendements quantiques des produits formés en fonction de la durée d'irradiation.
Mélange de 40 torrs d'ammoniac et de 100 torrs d'isobutane.

par l'ammoniac. Ces rendements quantiques sont globaux : rapport de molécules formées et du nombre total de photons absorbés.

En principe, par extrapolation, on peut déterminer le rendement quantique initial du produit formé pour une décomposition nulle de l'ammoniac, de manière à éliminer toutes perturbations dues aux réactions secondaires des produits déjà formés. Or, pour certains produits comme N_2H_4, $(CH_3)_3\ C\ CH_2\ CH\ (CH_3)_2$ et $(CH_3)_2\ CH\ (CH_2)_2\ CH\ (CH_3)_2$, du fait des difficultés de dosage des très faibles quantités, leurs rendements quantiques initiaux sont très difficiles à déterminer. Dans le tableau III-1, nous représentons les rendements quantiques de formation des produits pour une décomposition nulle de l'ammoniac.

Produits	Rendements quantiques
H_2	0,80
N_2	0,011
N_2H_4	0,003
$(CH_3)_3\ C\ NH_2$	0,09
$(CH_3)_3\ C\ C\ (CH_3)_3$	0,11
$(CH_3)_3\ C\ CH_2\ CH\ (CH_3)_2$	0,018
$(CH_3)_2\ CH\ (CH_2)_2\ CH\ (CH_3)_2$	0,0006
$(CH_3)_2\ C = CH_2$	0,32

- TABLEAU III-1 -

Rendements quantiques des produits formés à la décomposition initiale d'un mélange gazeux de 40 torrs d'ammoniac et de 100 torrs d'isobutane.

Le rendement quantique de formation de l'hydrogène est de 0,80 quand la décomposition de l'ammoniac tend vers zéro. Aux fortes doses, ce rendement diminue, nous verrons dans le prochain chapitre que cette diminution est due aux réactions secondaires. Les mesures du rendement quantique de formation de l'azote ne sont pas précises. En effet, l'azote est formé en très faible quantité, de 30 à 60 fois plus faible

que l'hydrogène. Cette proportion ne semble varier que très légèrement avec le nombre total de photons.

Les rendements quantiques de formation de l'hydrazine et de l'isobutène diminuent avec le temps d'irradiation (Fig. III-2 (a) et Fig. III-2 (c)). Ce résultat concorde avec la diminution de l'hydrogène avec le temps d'irradiation, puisque ces deux produits sont des capteurs d'atomes d'hydrogène très efficaces. Il existe une imprécision sur le dosage de l'isobutène au temps d'irradiation très court. En effet, le pic de l'isobutène étant très large, le calcul de sa surface, lorsque ce produit est formé en très faible quantité, comporte des erreurs importantes.

Le rendement quantique de la tertiobutylamine est constant au cours de l'irradiation (Fig. III-2 (b)). Dans ce cas aussi, les mesures chromatographiques sont imprécises aux faibles doses car il existe toujours un pic résiduel de la tertiobutylamine qui s'adsorbe fortement sur toutes les surfaces.

Le rendement quantique de l'octane $(CH_3)_3$ C C $(CH_3)_3$ est constant avec le temps d'irradiation. Les autres octanes $(CH_3)_3$ C CH_2 CH $(CH_3)_2$ et $(CH_3)_2$ CH $(CH_2)_2$ CH $(CH_3)_2$ semblent augmenter légèrement. En réalité, aux faibles doses, leurs signaux chromatographiques très faibles peuvent être perturbés par les signaux des autres produits qui sont 100 à 1000 fois plus grands.

Dans cette étude, nous avons vu que, pour de fortes doses d'irradiation, les produits secondaires interviennent dans les mécanismes réactionnels et, par conséquent, compliquent et même faussent les interprétations des mécanismes réactionnels. Les résultats montrent que les réactions secondaires deviennent importantes pour une conversion de l'ammoniac supérieure à 1 % dans le cas du mélange étudié. Dans les expériences décrites ultérieurement, la conversion sera toujours suffisamment faible pour négliger les réactions des produits formés.

II - EFFET DE LA PRESSION PARTIELLE DE L'ISOBUTANE

Le paramètre qui varie dans ces expériences est la pression de l'isobutane, le pression de l'ammoniac étant fixée à 40 torrs. L'intensité lumineuse, absorbée par l'ammoniac dans un volume donné,

est donc constante. Le nombre total des photons absorbés par l'ammoniac est de l'ordre de 30.10^{17} photons, soit 1 % de conversion.

Nous avons fait varier la pression de l'isobutane de 50 à 100 torrs. Pour s'assurer qu'il n'y a pas d'effet parallèle de la pression totale du mélange sur les mécanismes réactionnels, nous avons effectué une manipulation en ajoutant 600 torrs d'hexafluorure de soufre dans un mélange de 40 torrs d'ammoniac et de 100 torrs d'isobutane. L'hexafluorure de soufre est évidemment inerte chimiquement et photochimiquement.

Le rendement quantique de formation de l'hydrogène augmente avec la pression de l'isobutane (Fig. III-3 (a)). Ceci signifie que la capture des atomes d'hydrogène par l'isobutane devient plus efficace que les autres processus de recombinaison.

Le rendement quantique de l'hydrazine passe par un maximum pour une pression d'isobutane comprise entre 0 et 100 torrs (Fig. III-3 (c)). Nous interprèterons ce résultat dans la discussion. Nous verrons également que la diminution du rendement quantique de l'azote est en accord avec la variation du rendement quantique de l'hydrazine.

L'isobutène passe par un maximum à 250 torrs en isobutane (Fig. III-3 (a)). Il nous est difficile d'expliquer ce résultat. Un erreur expérimentale n'est pas impossible.

Les deux octanes $(CH_3)_3\ C\ C\ (CH_3)_3$ et $(CH_3)_3\ C\ CH_2\ CH\ (CH_3)_2$ (Fig. III-3 (b) et Fig. III-3 (d)) augmentent rapidement de 0 à 250 torrs d'isobutane, au-delà de cette limite leur rendement devient presque constant.

L'octane $(CH_3)_2\ CH\ (CH_2)_2\ CH\ (CH_3)_2$ semble diminuer légèrement au-delà de 250 torrs d'isobutane. Mais, comme précédemment, cela peut être dû à la difficulté de mesurer le rendement de ce produit qui se forme en très faible quantité.

Contrairement aux octanes, la tertiobutylamine diminue rapidement avec la pression de l'isobutane après avoir nécessairement accusé un maximum que nous n'avons pas détecté aux pressions très faibles de l'hydrocarbure.

III - EFFET DE LA PRESSION DE L'AMMONIAC

Dans le paragraphe précédent, nous avons remarqué que les pressions relatives de l'ammoniac et de l'isobutane ont une grande influence sur les rendements quantiques des produits formés.

Figure III-3 (a)

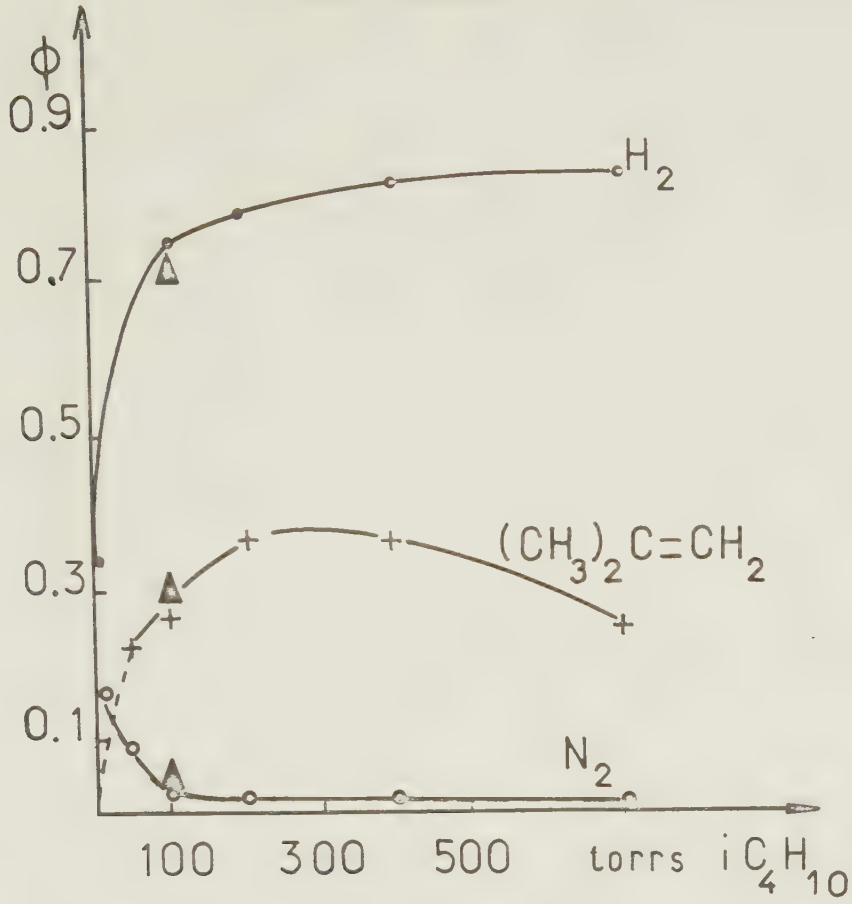
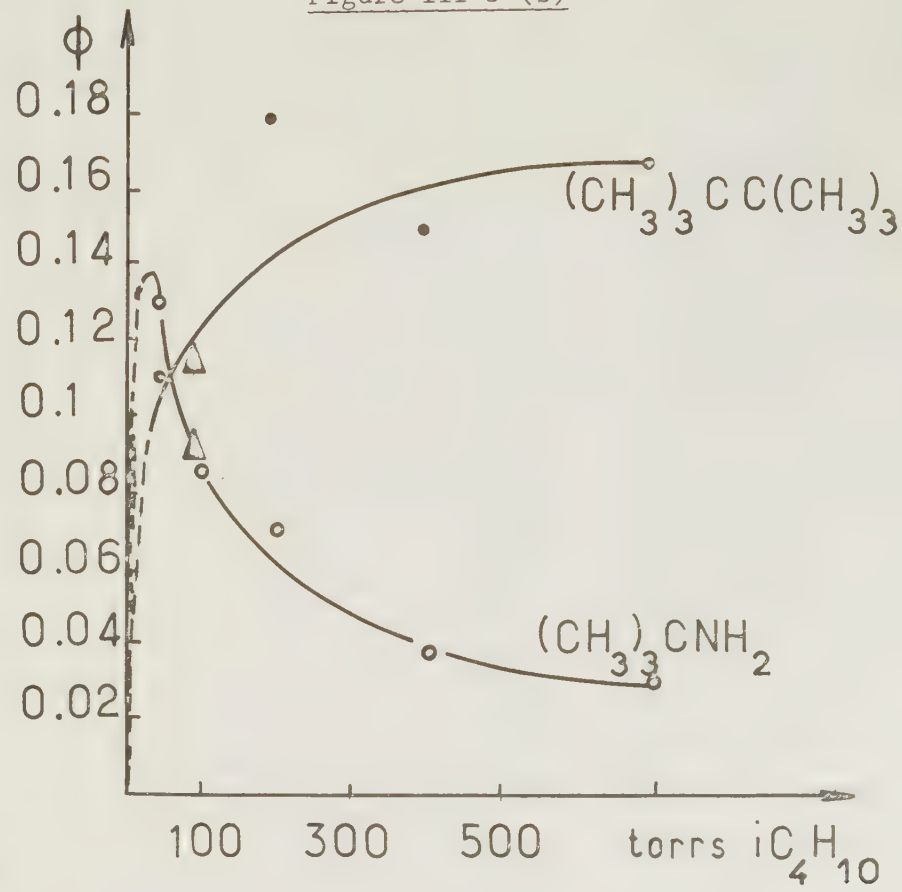


Figure III-3 (b)



Rendements quantiques des produits formés en fonction de la pression de l'isobutane. La pression de l'ammoniac est de 40 torrs. Le nombre total de photons absorbés par l'ammoniac est fixé à 30.10^{17}.

(▲) Mélange de 100 torrs d'isobutane, de 40 torrs d'ammoniac et de 600 torrs d'hexafluorure de soufre.

Figure III-3 (c)

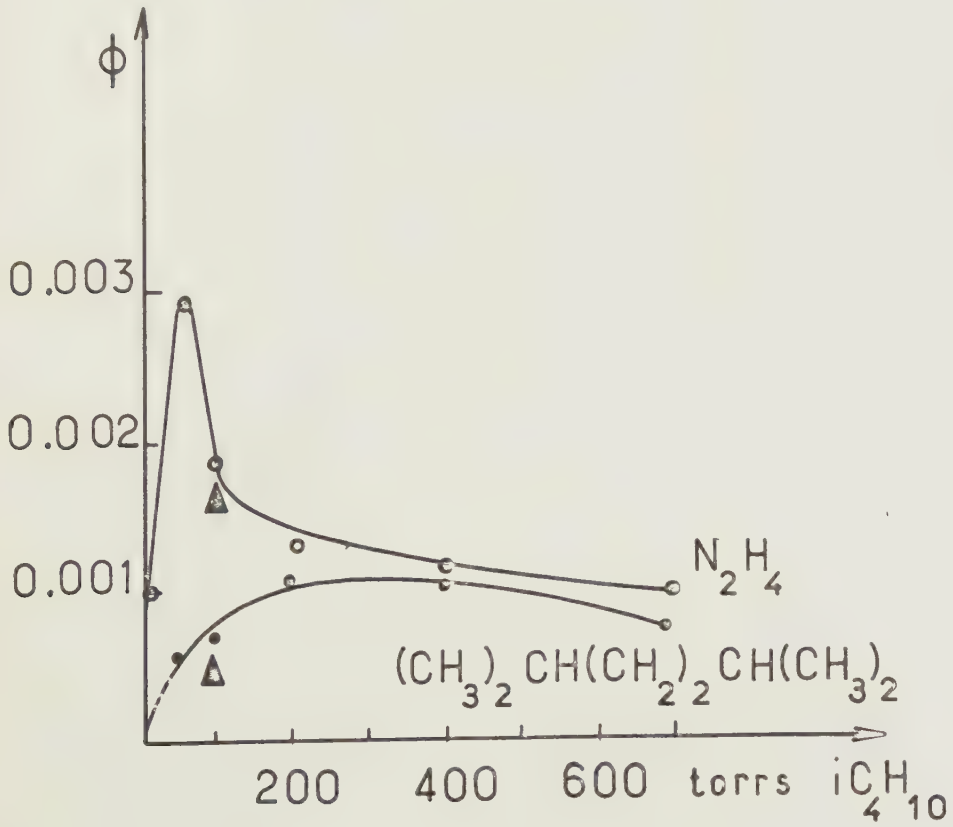
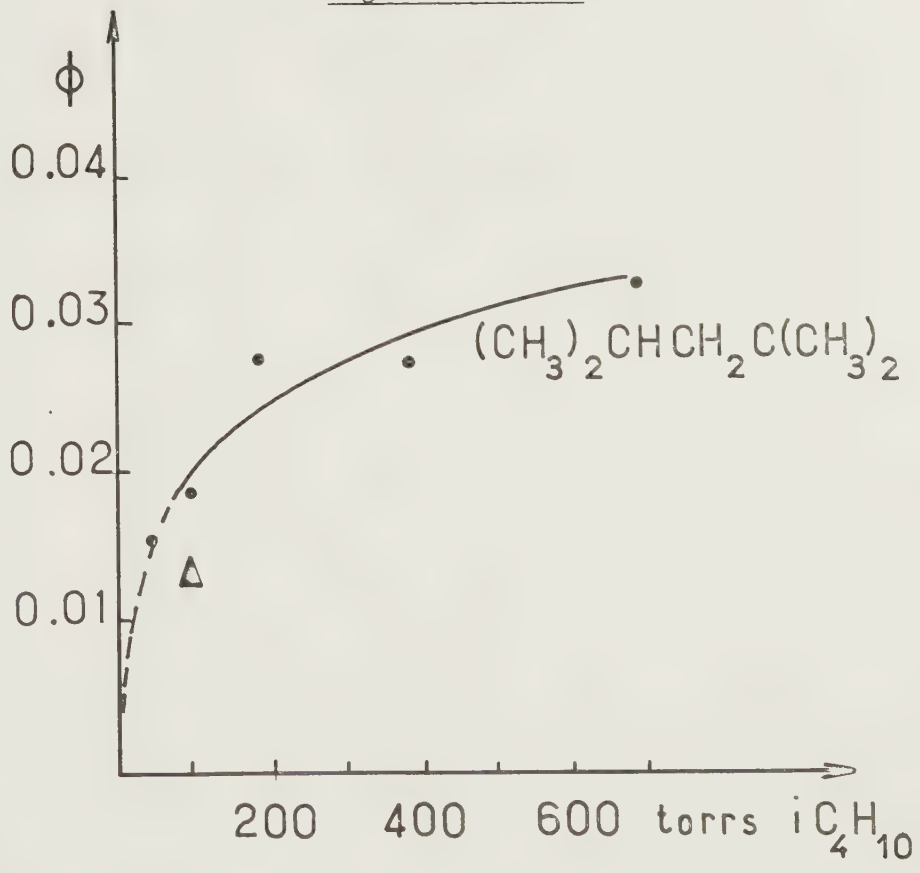


Figure III-3 (d)



Rendements quantiques des produits formés en fonction de la pression de l'isobutane. La pression de l'ammoniac est de 40 torrs. Le nombre total de photons absorbés par l'ammoniac est fixé à 30.10^{17}.

(▲) Mélange de 100 torrs d'isobutane, 40 torrs d'ammoniac et 600 torrs d'hexafluorure de soufre.

Comme complément à cette étude, nous avons également étudié l'influence de la pression partielle de l'ammoniac en gardant une pression fixe d'isobutane. Dans ce cas, ce ne sont pas seulement les proportions relatives de ces deux composés qui varient, mais aussi le volume dans lequel est absorbé la lumière. Il faudra donc tenir compte, dans l'interprétation des résultats, de la concentration stationnaire variable des radicaux.

Nous avons fixé la pression de l'isobutane à 40 torrs, tandis que celle de l'ammoniac varie de 50 à 600 torrs. Le nombre total de photons absorbés par l'ammoniac est 30.10^{17}, ce qui correspond à la décomposition de 1 % environ de l'isobutane.

Pour vérifier que les réactions secondaires n'interviennent pas, une expérience a été effectuée avec 600 torrs d'ammoniac et 80 torrs d'isobutane (au lieu de 40). Le point correspondant (▲) se place assez bien sur la figure III-4, pour une abscisse égale à 300 torrs d'ammoniac, ce qui montre que les réactions secondaires peuvent être négligées.

Il n'a pas été possible, dans ces expériences, d'étudier la production de l'octane $(CH_3)_2$ CH (CH_2) CH $(CH_3)_2$ qui se forme en très faible quantité, son pic est perturbé par celui de l'ammoniac qui devient très important aux pressions élevées.

Nous observons que l'azote, l'isobutène et le tétraméthyl 2,2,3,3 butane (Fig. III-4 (a) et III-4 (b)) ne varient pas de façon significative. Cependant, pour ce dernier, on note un rendement plus faible que dans les autres expériences, ce qui devait se traduire par une augmentation du rendement aux faibles pressions de l'ammoniac : nous n'avons pas poursuivi cette étude.

L'octane $(CH_3)_3$ C CH_2 CH $(CH_3)_2$ (Fig. III-4 (d)) accuse une nette diminution en fonction de la pression de l'ammoniac.

Nous observons, par contre, une augmentation très sensible de l'hydrazine (Fig. III-4 (c)) et de la tertiobutylamine (Fig. III-4 (a)) que l'on peut comparer avec la variation en sens inverse observée dans l'étude précédente (Fig. III-3).

IV - EFFET DE L'INTENSITE DE LA LAMPE

Les concentrations des différents radicaux varient avec l'intensité de la lampe. Nous pouvons ainsi plus ou moins favoriser la réaction entre radicaux par rapport à la réaction entre radicaux et molécules et donc obtenir de nouvelles précisions sur les mécanismes réactionnels.

Des filtres neutres (grilles métalliques) sont placés sur le parcours optique des photons. Les pourcentages de la transmission des filtres sont étalonnés auparavant et ils sont contrôlés par l'actinomètre à acide bromhydrique. Les pressions de l'ammoniac et de l'isobutane sont respectivement 40 et 100 torrs. Le nombre total des photons absorbés par l'ammoniac est toujours de 30.10^{17}.

Dans la plupart des cas, les rendements quantiques des produits ne varient pas beaucoup avec l'intensité de la lampe (Fig. III-5), sauf pour ceux de l'hydrazine et de la tertiobutylamine qui augmentent très sensiblement avec l'intensité. On remarque également une légère augmentation de l'hydrogène qui est très difficile à comprendre.

V - REACTIONS ENTRE L'AMMONIAC DEUTERIE ET L'ISOBUTANE

Afin de préciser les processus de formation de l'hydrogène moléculaire, nous avons photolysé l'ammoniac deutérié ND_3 à 2062 Å en présence de l'isobutane.

Il nous est assez facile de doser, par spectrométrie de masse, les produits non condensables à la température de l'azote liquide : N_2, H_2, HD et D_2. Par contre, l'analyse isotopique des produits organiques deutériés nous est beaucoup plus difficile, le pouvoir de résolution de notre spectromètre de masse A.E.I. - M.S. 10 n'étant pas suffisant. Nous nous sommes donc limités à l'analyse de l'hydrogène.

Nous avons photolysé un mélange de 40 torrs d'ammoniac deutérié et de 100 torrs d'isobutane. Le nombre total de photons, absorbés par ND_3, est 40.10^{17}, ce qui correspond à un taux de conversion légèrement supérieur à 1 % de l'ammoniac deutérié.

L'échange d'atomes de deutérium et d'hydrogène entre ND_3 et H_2O, toujours adsorbée sur les parois de la cellule, étant très efficace,

Figure III-4 (a)

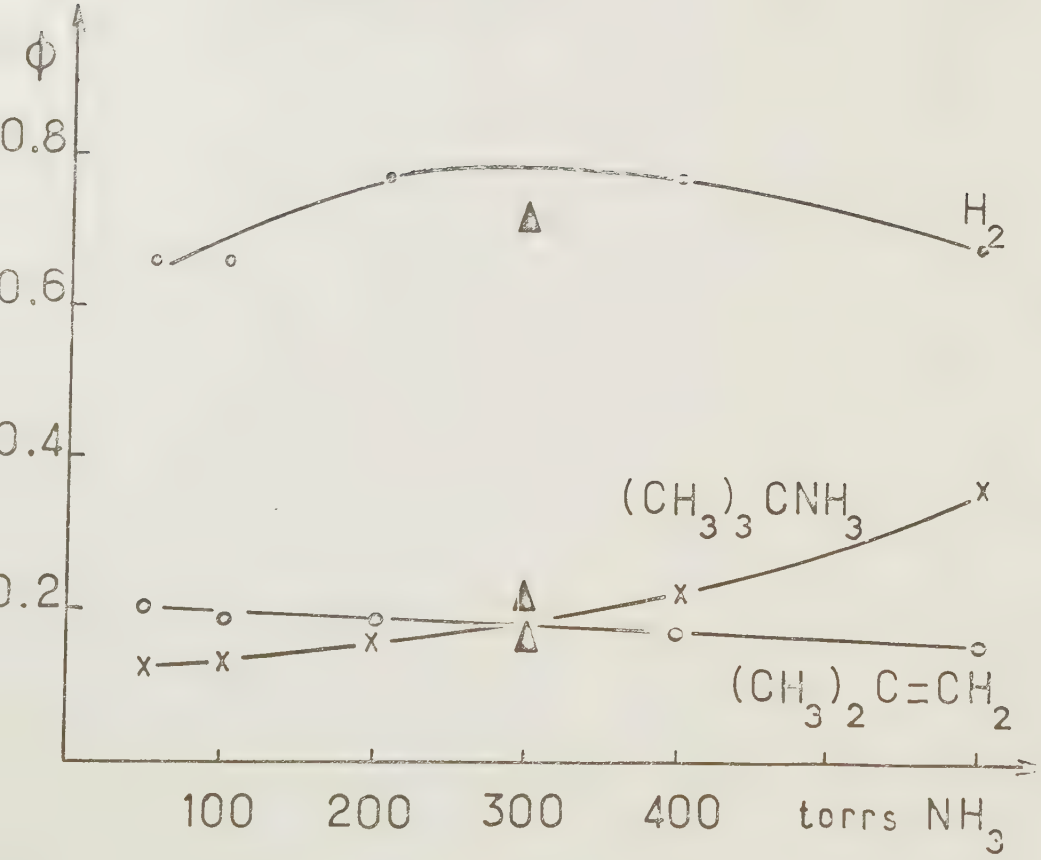
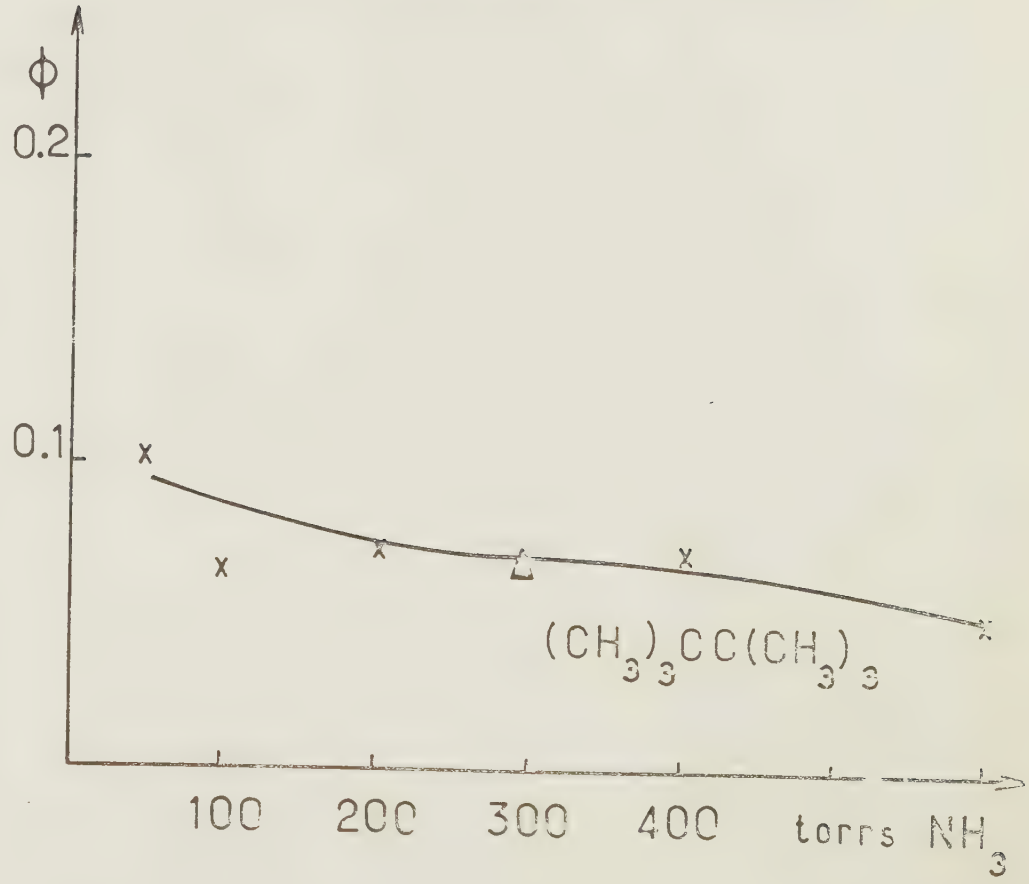


Figure III-4 (b)



Rendements quantiques des produits formés en fonction de la pression de l'ammoniac. La pression de l'isobutane est fixée à 40 torrs. Le nombre total de photons absorbés par l'ammoniac est fixé à 30.10^{17}.

(▲) Mélange de 80 torrs d'isobutane et de 600 torrs d'ammoniac.

Figure III-5 (a)

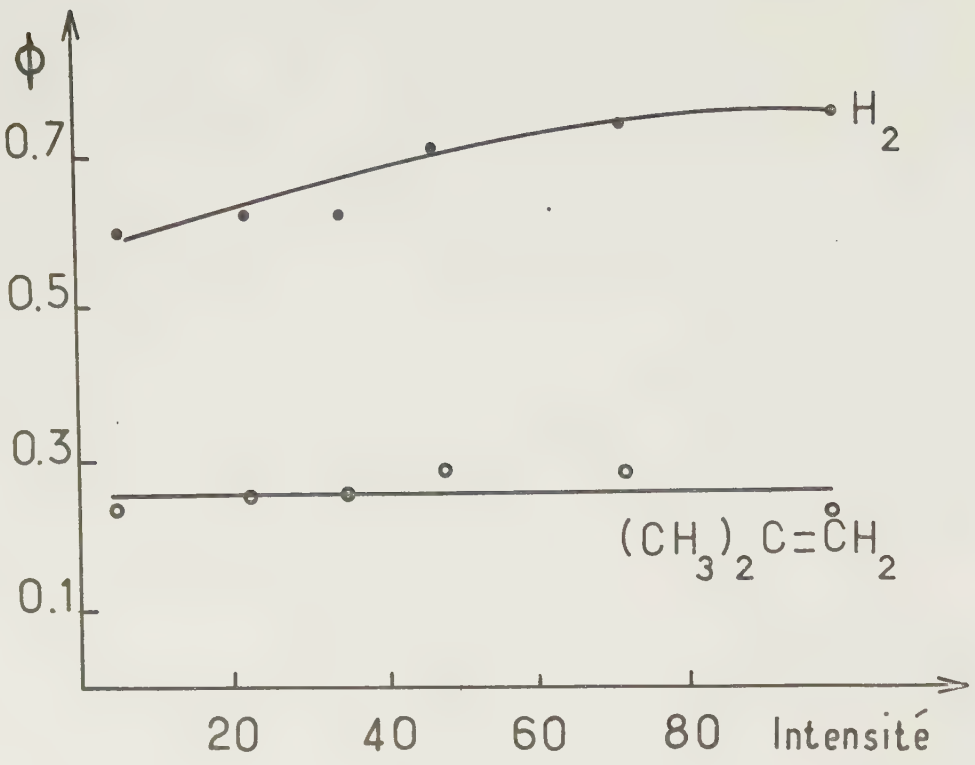
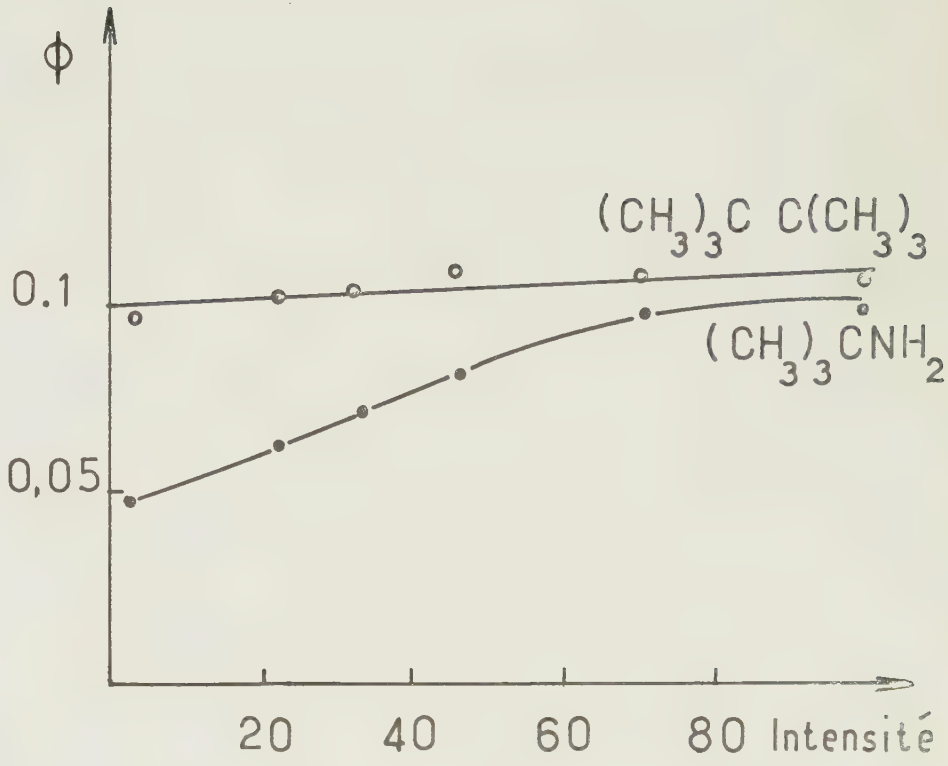


Figure III-5 (b)



Rendements quantiques des produits formés en fonction de l'intensité de l'irradiation. Le mélange gazeux se compose de 100 torrs d'isobutane et de 40 torrs d'ammoniac. Le nombre total de photons absorbés par l'ammoniac est 30.10^{17}.

Figure III-4 (c)

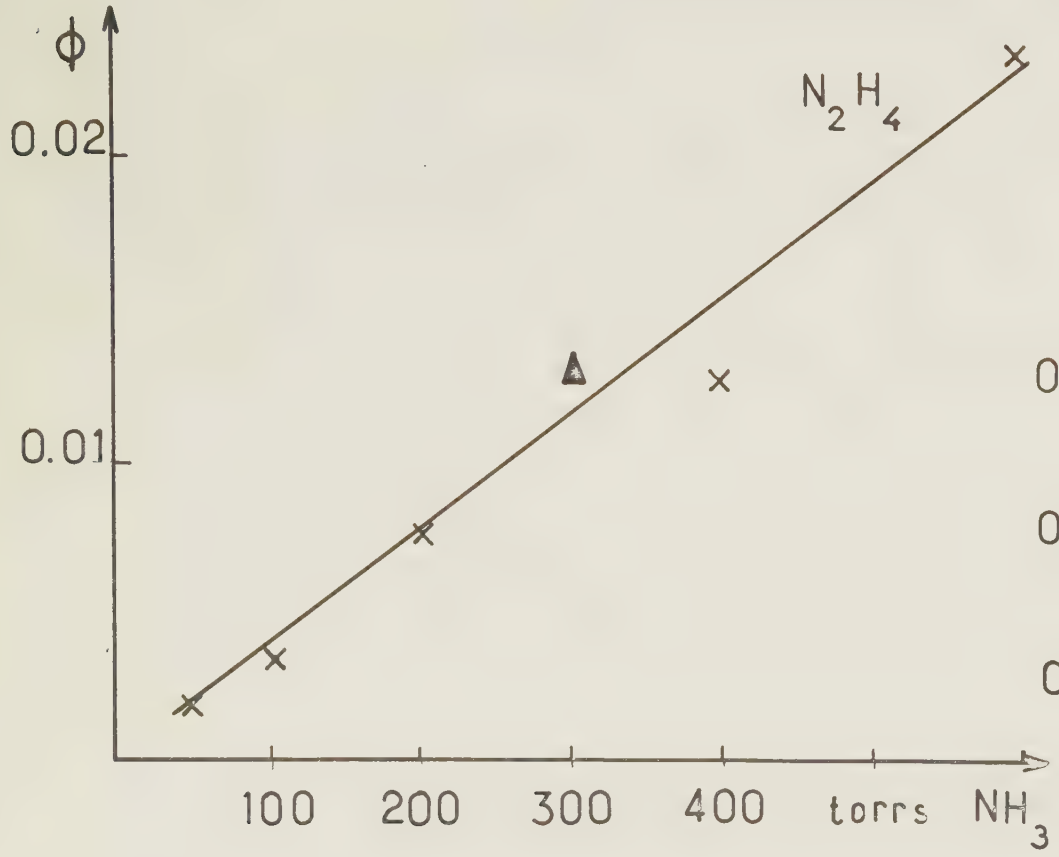
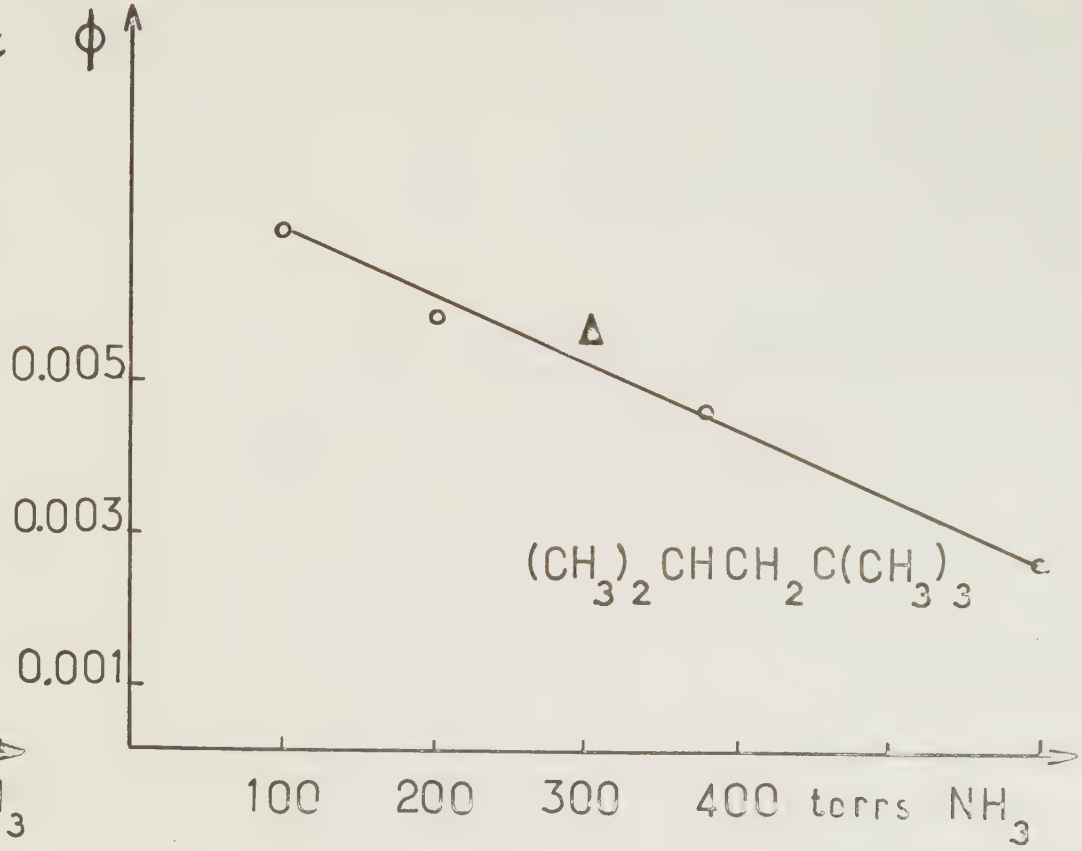


Figure III-4 (d)



Rendements quantiques des produits formés en fonction de la pression de l'ammoniac. La pression de l'isobutane est fixée à 40 torrs. Le nombre total de photons absorbés par l'ammoniac est fixé à 30.10^{17}.

(▲) Mélange de 80 torrs d'isobutane et de 600 torrs d'ammoniac.

Figure III-5 (c)

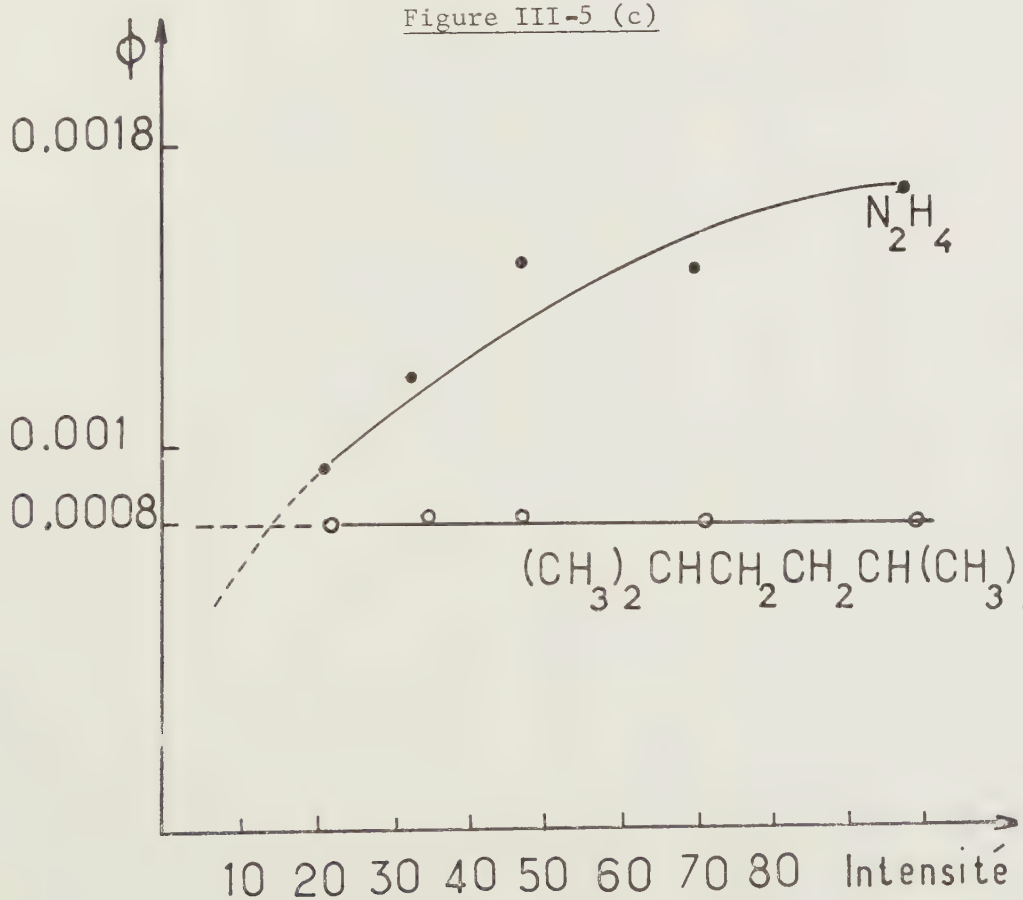
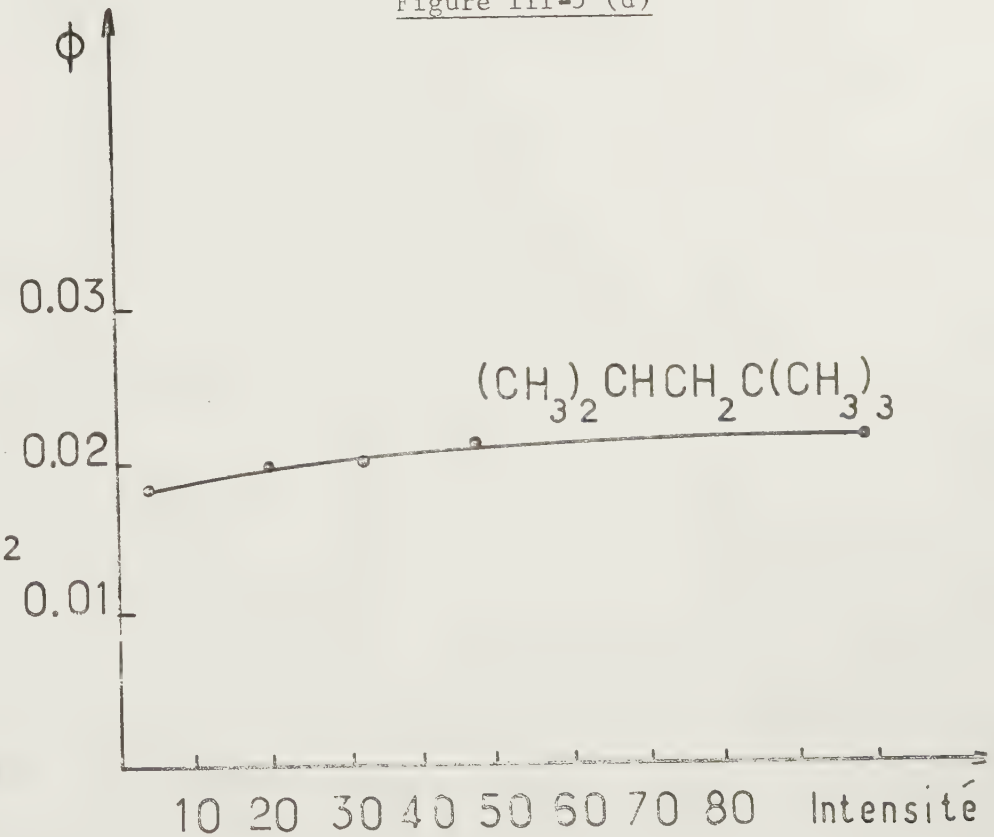


Figure III-5 (d)



Rendements quantiques des produits formés en fonction de l'intensité de l'irradiation. Le mélange gazeux se compose de 100 torrs d'isobutane et de 40 torrs d'ammoniac. Le nombre total de photons absorbés par l'ammoniac est $30,10^{17}$.

nous avons pris la précaution de conditionner la cellule avec ND_3 avant d'effectuer ces expériences.

L'hydrogène deutérié, HD, est formé en très grande quantité par rapport à H_2 et D_2 (Tableau III-2).

Quand la pression de l'isobutane atteint 600 torrs, avec le même taux de conversion de l'ammoniac deutérié, HD et H_2 augmentent tandis que D_2 diminue. Nous pouvons remarquer que le rapport D_2 avec N_2 est le même dans les deux expériences. Il est légèrement inférieur à 3.

Nombre total de photons absorbés : 40.10^{17} Mélange de 40 torrs de ND_3 et de 100 torrs d'isobutane				
H_2	HD	D_2	N_2	Total
2,76 %	93 %	2,92 %	1,13 %	100 %

Nombre total de photons absorbés : 45.10^{17} Mélange de 40 torrs de ND_3 et de 600 torrs d'isobutane				
H_2	HD	D_2	N_2	Total
3,04 %	96 %	0,70 %	0,25 %	100 %

- TABLEAU III-2 -

- CHAPITRE IV -

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

--- oOo ---

Nous admettrons que la photolyse de l'ammoniac se fait exclusivement par le mécanisme* :

$$NH_3 \xrightarrow{h\nu\ (2062\ \mathring{A})} NH_2\ (\tilde{X})\ (^2B_1) + H \qquad (1)$$

Le deuxième processus, énergétiquement possible à cette longueur d'onde :

$$NH_3 \xrightarrow{h\nu\ (2062\ \mathring{A})} NH\ (X)\ (^1\Delta) + H \qquad (1\ bis)$$

peut être négligé. En effet, l'importance relative de ces deux processus est montrée dans la photolyse de 40 torrs d'ammoniac deutérié en présence de 600 torrs d'isobutane. Dans les gaz non condensables à l'azote liquide (77°K), D_2 est 130 fois plus faible que HD.

L'hydrogène deutérié, HD, est formé par la réaction :

$$D + i\ C_4H_{10} \rightarrow HD + C_4H_9 \qquad (2\ bis)$$

On peut donc conclure que le processus (1) est largement prépondérant.

De plus, nous verrons que la formation du deutérium D_2 peut provenir de processus autres que ceux représentés par (1 bis) et (2 bis)

---

*Note : Par raison de commodité, la numérotation des réactions, dans ce chapitre, est différente de celles données dans les chapitres précédents.

(réactions secondaires de l'hydrazine avec l'hydrogène atomique en particulier).

Nous avons représenté, dans le tableau III-1, les rendements quantiques de formation des différents produits extrapolés à la décomposition nulle de l'ammoniac pour des pressions de l'isobutane et de l'ammoniac respectivement de 100 torrs et de 40 torrs.

D'après ces résultats, nous pouvons déduire les principales réactions suivantes :

$$NH_3 \xrightarrow{h\nu\ (2062\ \text{Å})} NH_2 + H \qquad (1)$$

$$H + i\ C_4H_{10} \rightarrow H_2 + (CH_3)_3\ C \qquad (2)$$

$$H + i\ C_4H_{10} \rightarrow H_2 + (CH_3)_2\ CH\ CH_2 \qquad (3)$$

$$2\ (CH_3)_3\ C \rightarrow (CH_3)_3\ C\ C\ (CH_3)_3 \qquad (4)$$

$$2\ (CH_3)_3\ C \rightarrow i\ C_4H_{10} + i\ C_4H_8 \qquad (5)$$

$$(CH_3)_3\ C + (CH_3)_2\ CH\ CH_2 \rightarrow (CH_3)_3\ C\ CH_2\ CH\ (CH_3)_2 \qquad (6)$$

$$(CH_3)_3\ C + (CH_3)_2\ CH\ CH_2 \rightarrow i\ C_4H_{10} + i\ C_4H_8 \qquad (7)$$

$$2\ (CH_3)_2\ CH\ CH_2 \rightarrow (CH_3)_2\ CH\ (CH_2)_2\ CH\ (CH_3)_2 \qquad (8)$$

$$2\ (CH_3)_2\ CH\ CH_2 \rightarrow i\ C_4H_{10} + i\ C_4H_8 \qquad (9)$$

$$2\ NH_2 \rightarrow N_2H_4 \qquad (10)$$

$$(CH_3)_3\ C + NH_2 \rightarrow (CH_3)_3\ C\ NH_2 \qquad (11)$$

Nous n'avons jamais observé d'isobutylamine $(CH_3)_2\ CH\ CH_2\ NH_2$ par chromatographie, sauf quand le taux de conversion de l'ammoniac est élevé.

Au cours de la photolyse, on a donc les radicaux suivants en présence dans le milieu réactionnel : H, NH_2, $(CH_3)_3\ C$ et $(CH_3)_2\ CH\ CH_2$.

Selon les différents travaux sur la photolyse de l'ammoniac, il est raisonnable d'admettre que le rendement quantique initial de formation de l'hydrogène atomique est égal à 1 à 2062 Å. Or, nous trouvons que celui de l'hydrogène moléculaire formé par les réactions (2) et (3) n'est que 0,8 pour un mélange de 100 torrs d'isobutane et de 40 torrs d'ammoniac. Le reste de l'hydrogène atomique est donc consommé dans des mécanismes de régénération de l'ammoniac et de l'isobutane que nous discuterons plus loin.

Aux faibles conversions, les rendements quantiques de formation des radicaux H, NH_2 et C_4H_9 [$(CH_3)_3$ C et $(CH_3)_2$ CH CH_2] sont donc également 0,8.

Dans les produits finaux, nous retrouvons le radical NH_2 dans N_2H_4, $(CH_3)_3$ C NH_2 et nous le verrons sous forme d'azote. D'après les rendements quantiques de ces produits, le bilan final du radical NH_2 est 0,15 au lieu de 0,8.

Les radicaux $(CH_3)_3$ C et $(CH_3)_2$ CH CH_2 contribuent à la formation de l'isobutène, du tétraméthyl 2,2,3,3 butane $(CH_3)_3$ C C $(CH_3)_3$, du triméthyl 2,2,4 pentane $(CH_3)_3$ C CH_2 CH $(CH_3)_2$, du diméthyl 2,5 hexane $(CH_3)_2$ CH $(CH_2)_2$ CH $(CH_3)_2$ et de la tertiobutylamine $(CH_3)_3$ C NH_2.

Comme précédemment, nous trouvons que le bilan des radicaux C_4H_9 [$(CH_3)_3$ C et $(CH_3)_2$ CH CH_2] est 0,95 au lieu de 0,8.

Nous constatons donc une perte de 0,65 sur le rendement initial du radical NH_2 et, par contre, un excès de 0,15 sur celui du radical C_4H_9. Les réactions écrites ci-dessus sont donc insuffisantes. Il est nécessaire de faire intervenir une ou plusieurs autres réactions qui correspondent à une perte de radicaux NH_2 et un gain de radicaux C_4H_9. Une réaction importante est certainement l'action des radicaux NH_2 sur l'isobutane :

$$NH_2 + i\ C_4H_{10} \rightarrow NH_3 + (CH_3)_3\ C \qquad (12)$$

$$NH_2 + i\ C_4H_{10} \rightarrow NH_3 + (CH_3)_2\ CH\ CH_2 \qquad (13)$$

Ces deux réactions sont exothermiques respectivement de -18,8 et -11,9 kcal/mole.

Leur intervention est, en particulier, mise en évidence par l'augmentation du rendement quantique des octanes et la diminution de celui de la tertiobutylamine lorsque la pression de l'isobutane augmente.

Selon ces deux réactions, la perte en radicaux NH_2 devrait être égale au gain en radicaux C_4H_9, ce qui n'est pas le cas.

Nous n'avons pas trouvé d'information concernant ces deux réactions dans la littérature. Seuls, BRASH et BACK (44) ont signalé une réaction de ce type dans la photolyse de HCNO en présence d'alcanes.

Il semble, cependant, que ces réactions soient assez lentes,

puisque, malgré le très gros excès d'isobutane, elles ne consomment pas tous les radicaux NH_2.

Il existe probablement d'autres réactions secondaires dans lesquelles interviennent les radicaux NH_2.

I - FORMATION DE L'HYDROGENE MOLECULAIRE

Dans l'étude sur l'effet de la dose d'irradiation, le nombre total des photons absorbés varie de 0 à 140.10^{17}, soit 0 à 5 % de décomposition de l'ammoniac. L'hydrogène formé diminue quand la dose augmente (Fig. III-2 (a)). Aux très faibles doses, le rendement quantique de formation de l'hydrogène est 0,8. Il y a donc capture des atomes d'hydrogène par les produits formés, surtout l'isobutène et l'hydrazine dont on voit également les rendements quantiques diminuer fortement avec la dose d'irradiation.

Le rendement quantique de formation de l'hydrogène devient 0,85 quand la pression de l'isobutane est 700 torrs (Fig. III-3 (a)). En tous cas, il n'est jamais égal à 1. Il faut donc envisager des réactions de recombinaison telles que :

$$H + NH_2 \rightarrow NH_3 \qquad (14)$$

$$H + C_4H_9 \rightarrow C_4H_{10} \qquad (15)$$

La réaction (14) est mise en évidence par les auteurs qui ont étudié la photolyse de l'ammoniac. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, elle est déduite des faibles rendements quantiques de décomposition de l'ammoniac. Son efficacité est en particulier démontrée par MELVILLE (29), TAYLOR et JUNGERS (30), qui ont photolysé un mélange d'ammoniac et d'un excès de deutérium en présence de vapeurs de mercure. La photodécomposition de l'ammoniac est inhibée lorsque le mélange est irradié simultanément à 2537 et 2000-2150 Å. De plus, on détecte la présence de NH_2D dans NH_3, alors que la réaction d'échange direct entre NH_3 et D_2 est très lente à la température ambiante.

Selon la plupart des auteurs, la réaction (14) se produirait par un mécanisme de collision triple. Cette supposition est basée sur le fait que le rendement quantique de décomposition de l'ammoniac dépend de sa pression. Nous insistons sur le fait que ce résultat est contra-

dictoire selon différents auteurs. Dans nos expériences, l'addition de 600 torrs d'hexafluorure de soufre n'a pratiquement pas changé les rendements quantiques de formation des produits et, notamment, celui de l'hydrogène. Il semble donc que cette réaction de recombinaison par collision triple ne soit pas très efficace.

La réaction (15) a été mise en évidence par MOORE et WALL (45) dans la réaction de l'hydrogénation de l'isobutène, photosensibilisé par le mercure. Dans leurs travaux, cette réaction donne naissance à plusieurs alcanes saturés dont l'isobutane est le principal produit.

La présence de l'isobutène parmi les produits formés explique que le rendement quantique de formation de l'hydrogène diminue avec la dose d'irradiation. En effet, aux fortes doses, la concentration de l'isobutène devient suffisamment importante pour que ce composé agisse comme capteur de l'hydrogène atomique, en compétition avec l'isobutane. On peut noter effectivement que le rendement quantique de l'isobutène diminue avec la dose simultanément avec l'hydrogène.

L'hydrogène agit aussi comme capteur d'hydrogène, essentiellement selon les réactions* :

$$N_2H_4 + H \rightarrow N_2H_3 + H_2 \qquad (16)$$

$$N_2H_4 + H \rightarrow NH_3 + NH_2 \qquad (22)$$

Les réactions (16) et (22) sont suivies de plusieurs autres réactions complexes*.

Toutes les réactions de capture et surtout de recombinaison des atomes d'hydrogène, en compétition avec la réaction de ces atomes avec l'isobutane, sont mises en évidence par l'augmentation importante du rendement en hydrogène avec la pression de l'isobutane.

L'importance des réactions de régénération de l'ammoniac et de l'isobutane, qui font intervenir deux espèces radicalaires, devrait diminuer lorsqu'on diminue l'intensité de la lampe, au profit des réactions (2) et (3) des atomes d'hydrogène sur l'isobutane. Le rendement

---

* Note : A titre d'information, SCHIAVELLO et VOLPI (49) ont calculé les constantes de vitesse de la réaction (16) et de la réaction (17) que nous aborderons un peu plus loin.

$$k_{16} = 3{,}5.10^{11} \exp.(-2000/RT) \text{ cc.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$k_{17} = 3.10^{12} \text{ cc.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

quantique de l'hydrogène moléculaire devrait donc augmenter alors qu'expérimentalement nous observons une légère diminution. Nous ne pouvons pas donner d'explication satisfaisante à ce résultat. Toutefois, une erreur expérimentale n'est pas à écarter lorsque l'intensité de l'irradiation devient très faible.

L'hydrogène peut être aussi formé par la collision triple :

$$H + H + M \rightarrow H_2 + M \qquad (23)$$

Or, cette réaction (23) ne semble pas efficace si l'on en juge d'après les expériences effectuées avec l'ammoniac deutérié. Le deutérium D_2 est, en effet, formé en très faibles quantités pour une forte pression de l'isobutane. De plus, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, le deutérium est nécessairement lié à la formation de l'azote. Remarquons déjà, d'après les résultats du tableau III-2, que le rapport D_2/N_2 reste sensiblement constant pour les deux expériences effectuées.

II - FORMATION DE L'AZOTE ET DE L'HYDROGENE

L'hydrogène est formé dans notre système par la réaction :

$$2\ NH_2 \rightarrow N_2H_4 \qquad (10)$$

Suivant HANES et BAIR (46), qui ont étudié la radiolyse pulsée de l'ammoniac, la constante de vitesse de la réaction (10) est :

$$k_{10} = 2{,}0.10^{11}\ cc.mole^{-1}.s^{-1}$$

Récemment, GORDON, MULAC et NANGIA (47), utilisant la même technique, ont trouvé que k_{10} est égal à $6{,}0.10^{13}\ cc.mole^{-1}.s^{-1}$. Ces derniers auteurs expliquent l'écart entre ces deux valeurs par la différence de pression du système dans lequel elles ont été déterminées, la valeur $2{,}0.10^{11}\ cc.mole^{-1}.s^{-1}$ ayant été mesurée à des pressions voisines de 0,1 torr d'ammoniac, celle de $6{,}0.10^{13}\ cc.mole^{-1}.s^{-1}$ à des pressions supérieures à 250 torrs. Selon nos résultats, cette dernière valeur nous semble très élevée, bien que les conditions expérimentales se rapprochent des nôtres, si l'on en juge par le rendement quantique très faible de l'hydrazine. La vitesse de la réaction (10) est en effet beaucoup plus lente que celle des autres réactions de radicaux NH_2, avec le radical $(CH_3)_3\ C$ notamment.

L'hydrazine semble jouer un rôle d'intermédiaire dans la formation de l'azote. En effet, ce rôle est clairement mis en évidence dans les expériences effectuées à des pressions variables d'isobutane (Fig. III-3 (a) et III-3 (c)). Dans la photolyse de l'ammoniac seul, les rendements quantiques de l'hydrogène, de l'azote et de l'hydrazine sont respectivement 0,33, 0,16 et 0,001. Le rendement de l'hydrazine est très faible car, étant le seul capteur de l'hydrogène atomique dans le milieu, elle réagit au fur et à mesure de sa formation. Le rendement de l'azote est par contre élevé. Lorsqu'on introduit de l'isobutane dans le milieu, il réagit avec la majorité des atomes d'hydrogène et on observe une brusque augmentation du rendement de l'hydrazine. Dans le même temps, le rendement de l'azote diminue rapidement, ce qui montre qu'il a été formé à la suite de la réaction de l'hydrogène atomique sur N_2H_4. Si l'on augmente la pression de l'isobutane, le rendement quantique de l'hydrazine accuse un maximum et devient à nouveau très faible car la réaction des radicaux NH_2 avec i C_4H_{10} (réactions (12) et (13)) devient très efficace. Remarquons que ces variations des rendements de l'hydrazine et de l'azote avec la concentration de l'isobutane ne peuvent pas s'expliquer par un effet de pression puisque l'introduction de 600 torrs d'hexafluorure de soufre, lorsque la pression de l'isobutane est de 100 torrs, ne change pas les rendements des produits.

Dans le premier chapitre, nous avons signalé que les réactions entre hydrogène atomique et hydrazine conduisent à des réactions très complexes. L'origine de la formation de l'azote n'est pas encore connue avec certitude.

Selon les auteurs qui ont étudié ce problème, les deux réactions principales seraient les suivantes :

$$H + N_2H_4 \rightarrow H_2 + N_2H_3 \qquad (16)$$

$$2\ N_2H_3 \rightarrow 2\ NH_3 + N_2 \qquad (17)$$

Bien entendu, plusieurs autres réactions peuvent intervenir, en particulier la réaction (22).

Suivant les réactions ci-dessus, chaque mole d'azote formée correspond à la disparition de deux moles d'hydrazine. Or, il est difficile de contrôler la stoechiométrie de ces deux réactions dans notre système. Seule, l'expérience sur la photolyse de l'ammoniac pur,

permet de vérifier qu'on ne s'en écarte pas trop.

Cependant, ces deux réactions conduisent à la formation d'une quantité égale d'hydrogène et d'azote, ce qui ne correspond pas du tout aux résultats obtenus dans les expériences effectuées avec l'ammoniac deutérié. La quantité de deutérium est en effet près de trois fois plus élevée que celle de l'azote dans les deux expériences, bien que le rendement total de ces deux produits y soit très différent. Il est donc clair qu'il faudrait envisager d'autres réactions pour expliquer la formation de l'azote. Ce phénomène étant mineur dans le cas que nous étudions, nous ne l'examinerons pas plus en détail.

Le rendement quantique de l'hydrazine diminue avec l'intensité de la lampe. On peut expliquer ce résultat assez facilement. A faible intensité de la lampe, la concentration des radicaux NH_2 diminue et, par conséquent, la recombinaison de deux radicaux NH_2 est défavorisée par rapport à l'attaque du radical NH_2 sur l'isobutane par les réactions (12) et (13).

III - FORMATION DE L'ISOBUTENE ET DES OCTANES

L'isobutène et les trois octanes isomères, le tétraméthyl 2,2,3,3 butane $(CH_3)_3\ CC\ (CH_3)_3$, le triméthyl 2,2,4 pentane $(CH_3)_3\ C\ CH_2\ CH\ (CH_3)_2$, le diméthyl 2,5 hexane $(CH_3)_2\ CH\ (CH_2)_2\ CH\ (CH_3)_2$, sont formés par les réactions d'addition et de dismutation des radicaux $(CH_3)_3C$ et $(CH_3)_2\ CH\ CH_2$:

$$2(CH_3)_3\ C \rightarrow (CH_3)_3\ C\ C\ (CH_3)_3 \qquad (4)$$

$$2(CH_3)_3\ C \rightarrow i\ C_4H_{10} + i\ C_4H_8 \qquad (5)$$

$$(CH_3)_3\ C + (CH_3)_2\ CH\ CH_2 \rightarrow (CH_3)_3\ C\ CH_2\ CH\ (CH_3)_2 \qquad (6)$$

$$(CH_3)_3\ C + (CH_3)_2\ CH\ CH_2 \rightarrow i\ C_4H_{10} + i\ C_4H_8 \qquad (7)$$

$$2(CH_3)_2\ CH\ CH_2 \rightarrow (CH_3)_2\ CH\ (CH_2)_2\ CH\ (CH_3)_2 \qquad (8)$$

$$2(CH_3)_2\ CH\ CH_2 \rightarrow i\ C_4H_{10} + i\ C_4H_8 \qquad (9)$$

Les rapports des constantes de vitesse d'addition et de dismutation de ces deux radicaux, donnés dans la littérature, sont

rassemblés dans le tableau IV-1.

Radicaux	$k_{dis.}/k_{add.}$	Température (t)	Sources de radicaux	Réf.
$(CH_3)_3$ C/$(CH_3)_3$ C	2,2 ± 0,3	ambiante	$(CH_3)_2$ C = CH_2 + H	(50)
$(CH_3)_3$C/$(CH_3)_2$ CH CH_2	non déterminé			
$(CH_3)_2$CH CH_2/$(CH_3)_2$CH CH_2	0,17	16 - 124	CH_3 CH CH_2 CHO	(51)

- Tableau IV-1 -

A partir des rendements quantiques des atomes donnés dans le tableau III-1 et des rapports de vitesse de dismutation et d'addition du tableau IV-1 (en prenant 1 pour les réactions (6) et (7) qui, de toute façon, interviennent pour une faible part dans la formation de l'isobutène), on calcule que le rendement quantique de l'isobutène, formé par les réactions (5), (7), (9), est 0,26. Compte tenu des erreurs expérimentales et de l'imprécision sur les rapports du tableau IV-1, cette valeur est en assez bon accord avec la valeur 0,32 trouvée expérimentalement.

On peut donc conclure que les réactions :

$$NH_2 + C_4H_9 \left[(CH_3)_3 C + (CH_3)_2 CH CH_2\right] \rightarrow NH_3 + i\ C_4H_8 \qquad (18)$$

$$H + C_4H_9 \left[(CH_3)_3 C + (CH_3)_2 CH CH_2\right] \rightarrow H_2 + i\ C_4H_8 \qquad (19)$$

qui forment également de l'isobutène, n'interviennent que dans une très faible proportion*.

Pour un mélange de 40 torrs d'ammoniac et 100 torrs d'isobutane, les rendements quantiques des deux octanes symétriques

*Note : Les valeurs de $k_{dis.}/k_{add.}$, données dans la littérature, pour le radical $(CH_3)_3$ C varient de 2,2 à 7. Nous avons choisi la plus faible valeur 2,2, car c'est la seule compatible avec nos résultats. Si, en réalité, le rapport des constantes était supérieur à cette valeur, notre argumentation sur la faible participation des réactions (18) et (19) en serait renforcée.

Mélanges réactifs	Rapports relatifs de trois octanes isomères			Rapport de deux radicaux	
	$(CH_3)_3C\ C(CH_3)_3$	$(CH_3)_3C\ CH_2\ CH(CH_3)_2$	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	$(CH_3)_3C$	$(CH_3)_2CH\ CH_2$
700 torrs d'isobutane 10 torrs d'ammoniac	1	1/5	1/150	1	1/20
20 torrs d'isobutane 260 torrs d'ammoniac	1	1/25	1/4000	1	1/100
1 torr d'isobutène 100 torrs d'ammoniac	1	1/50	1/15000	1	1/200

- Tableau IV-2 -

Rendements relatifs des octanes et des radicaux. Seules les valeurs soulignées ont été mesurées, les autres étant déduites des premières.

$(CH_3)_3$ C C $(CH_3)_3$ et $(CH_3)_2$ CH $(CH_2)_2$ CH $(CH_3)_2$ sont respectivement 0,11 et 0,0006. En tenant compte des rapports des constantes de vitesse, de dismutation et d'addition du tableau IV-1, on peut calculer que la concentration stationnaire du radical $(CH_3)_3$ C, pendant l'irradiation, est environ 20 fois plus grande que celle du radical $(CH_3)_2$ CH CH_2 (tableau IV-2). Dans ce calcul, nous admettons que les constantes de vitesse des réactions 2 $(CH_3)_3$ C → produits, 2$(CH_3)_2$ CH CH_2 → produits et $(CH_3)_3$ C + $(CH_3)_2$ CH CH_2 → produits sont sensiblement les mêmes, ce qui semble raisonnable.

Il apparaît donc immédiatement que l'hydrogène tertiaire de l'isobutane est beaucoup plus réactif que les hydrogènes primaires, confirmant ainsi d'autres résultats.

Néanmoins, il serait intéressant de pouvoir évaluer, avec plus de précision, les rapports des constantes de vitesse k_2/k_3 des réactions :

$$H + i\,C_4H_{10} \rightarrow H_2 + (CH_3)_3\,C \qquad (2)$$

$$H + i\,C_4H_{10} \rightarrow H_2 + (CH_3)_2\,CH\,CH_2 \qquad (3)$$

et k_{12}/k_{13} des réactions :

$$NH_2 + i\,C_4H_{10} \rightarrow (CH_3)_3\,C + NH_3 \qquad (12)$$

$$NH_2 + i\,C_4H_{10} \rightarrow (CH_3)_2\,CH\,CH_2 + NH_3 \qquad (13)$$

Le fait que ces deux types de réactions interviennent simultanément rend difficile cette détermination. Toutefois, les réactions (12) et (13) étant relativement lentes, il est possible de trouver les conditions pour lesquelles elles deviennent négligeables devant les autres réactions du radical NH_2, de telle sorte que les radicaux $(CH_3)_3$ C et $(CH_3)_2$ CH CH_2 ne soient formés que par la seule réaction de l'hydrogène atomique sur l'isobutane. Les autres espèces, avec lesquelles réagissent NH_2, sont essentiellement des radicaux. Les conditions qui éliminent les réactions (12) et (13) seront donc atteintes en augmentant les concentrations stationnaires des radicaux, c'est-à-dire en augmentant l'intensité de l'irradiation et en diminuant la concentration de l'isobutane. On se rapproche de ces conditions dans les résultats présentés sur la figure III-4, lorsque la pression de l'ammoniac devient très élevée.

Nous avons réalisé, en plus, une expérience dans laquelle les pressions de l'ammoniac et de l'isobutane étaient respectivement de 360 torrs et de 20 torrs, la cellule d'irradiation étant placée contre la lampe pour obtenir la plus grande intensité possible. Cette expérience et celles correspondant à la figure III-4 donnent des résultats sensiblement identiques en ce qui concerne les rendements relatifs des octanes :

$$\frac{R(CH_3)_3\ C\ C\ (CH_3)_3}{R(CH_3)_3\ C\ CH_2\ CH\ (CH_3)_2} \simeq 25$$

Le rendement trop faible du diméthyl 2,4 hexane ne permettait pas de le mesurer avec précision. Lorsque seul l'hydrogène atomique réagit avec l'isobutane, on peut évaluer, à partir de ce résultat, que la concentration stationnaire relative des radicaux $(CH_3)_3\ C$ est environ 100 fois plus élevée que celle des radicaux $(CH_3)_2\ CH\ CH_2$ (tableau IV-2) soit :

$$k_2 / k_3 \simeq 100$$

La réaction (3) est donc pratiquement négligeable. De plus, si l'on tient compte que l'isobutane comporte 9 atomes d'hydrogène primaires pour un tertiaire, la réactivité de l'atome d'hydrogène tertiaire avec l'hydrogène atomique serait environ 1000 fois supérieure à celle d'un atome d'hydrogène primaire. Bien entendu, ceci ne tient pas compte d'un éventuel réarrangement du radical $(CH_3)_2\ CH\ CH_2$, qui semble cependant improbable puisque nous n'observons aucun effet de pression.

Pour déterminer le rapport k_{12}/k_{13}, nous pouvons, de la même manière, créer des conditions dans lesquelles tous les radicaux NH_2 réagissent selon les réactions (12) et (13). Dans ces conditions, l'ensemble des radicaux $(CH_3)_3\ C$ et $(CH_3)_2\ CH\ CH_2$ proviendra, pour la moitié, des réactions (2) et (3) et, pour l'autre moitié, des réactions (12) et (13). Ces conditions peuvent être réalisées si l'on diminue l'intensité de l'irradiation pour défavoriser les réactions entre radicaux et si on augmente la concentration de l'isobutane. Dans ce but, nous avons réalisé une expérience dans laquelle les pressions de l'isobutane et de l'ammoniac étaient respectivement de 700 torrs et de 10 torrs. Nous avons obtenu :

$$\frac{R(CH_3)_3\ C\ C\ (CH_3)_3}{R(CH_3)_3\ C\ CH_2\ CH\ (CH_3)_2} \simeq 5 \quad \text{(tableau IV-2)}$$

Remarquons que cette valeur était déjà pratiquement atteinte dans les résultats du tableau III-1. En négligeant la réaction (3) pour simplifier les calculs, on peut évaluer que :

$$k_2 / k_3 \simeq 10$$

Bien entendu, à cause de l'imprécision des mesures et des approximations que nous avons faites, les valeurs que nous trouvons ne sont que des ordres de grandeurs qui ont cependant un sens. Il apparaît en effet très nettement que les radicaux NH_2 réagissent avec l'isobutane d'une manière beaucoup moins sélective que les atomes d'hydrogène. Si la réaction (3) peut être considérée comme négligeable, il n'en va pas de même pour la réaction (13) qui est donc pratiquement la seule source de radicaux $(CH_3)_2$ CH CH_2.

Cette différence de réactivité du radical NH_2 et de l'hydrogène atomique est nettement mise en évidence par la courbe du rendement de l'octane $(CH_3)_3$ C CH_2 CH $(CH_3)_2$ en fonction de la pression de l'ammoniac (Fig. III-4 (d)). Le rendement de ce produit diminue en effet beaucoup plus rapidement que celui de l'octane $(CH_3)_3$ C C $(CH_3)_3$ lorsque les réactions (12) et (13) deviennent de moins en moins importantes, montrant ainsi la faible participation de la réaction (3) dans la production de radicaux $(CH_3)_2$ CH CH_2.

Lorsque la conversion augmente, i C_4H_8 diminue à cause des réactions secondaires :

$$H + (CH_3)_2 C = CH_2 \rightarrow (CH_3)_3 C \qquad (20)$$

$$H + (CH_3)_2 C = CH_2 \rightarrow (CH_3)_2 CH CH_2 \qquad (21)$$

Ces réactions, qui produisent des radicaux $(CH_3)_3$ C et $(CH_3)_2$ CH CH_2, permettent de comprendre que le rendement des octanes reste sensiblement constant avec la durée d'irradiation (Fig. III-2) au lieu de suivre la diminution de l'hydrogène.

RAPPE, REID et STRANBERG (48) ont étudié la réaction d'addition de l'hydrogène atomique sur l'isobutène sous forme de film à l'état solide (77°K). L'existence de la réaction (21) n'est pas observée. Afin de vérifier si ce résultat s'applique à notre système, nous avons irradié un mélange de 100 torrs d'ammoniac et de 1 torr d'isobutène. Nous avons effectivement observé la formation de l'octane

$(CH_3)_3$ C C $(CH_3)_3$, mais les deux autres octanes ne sont formés qu'en très faible quantité (Tableau IV-2). La réaction (21) est donc négligeable puisque le rendement des radicaux $(CH_3)_2$ CH CH_2 est 200 fois plus faible que celui des radicaux $(CH_3)_3$ C. De ce fait, on ne s'explique pas pourquoi les deux octanes $(CH_3)_3$ C CH_2 CH $(CH_3)_2$ et $(CH_3)_2$ CH $(CH_2)_2$ CH $(CH_3)_2$ ne diminuent pas avec la conversion mais, comme nous l'avons souligné, cela peut être dû à la difficulté de mesurer les rendements très faibles de ces produits.

A fortes doses d'irradiation, l'octane $(CH_3)_3$ C C $(CH_3)_3$ est constant malgré la perte de l'hydrogène atomique par les réactions (20) et (21). Nous pouvons conclure qu'il existe une compensation entre la diminution de deux radicaux $(CH_3)_3$ C et $(CH_3)_2$ CH CH_2 par les réactions (2) et (3) et l'augmentation de ceux-ci par les réactions (20) et (21).

Les octanes augmentent avec la pression de l'isobutane. Nous attribuons ce résultat aux réactions (12) et (13) qui croissent considérablement avec la concentration de l'isobutane.

Par contre, i C_4H_8 diminue aux fortes pressions de l'isobutane. Nous ne pouvons pas interpréter correctement ce résultat. Mais cela est dû peut-être à une mauvaise correction de calcul de l'impureté de l'isobutène, lorsque celle-ci devient plus importante que l'isobutène produit par les réactions (5), (7) et (9).

Quand l'intensité de la lampe diminue, les trois octanes et l'isobutène ne varient pas beaucoup. Les concentrations des radicaux H, NH_2, $(CH_3)_3$ C et $(CH_3)_2$ CH CH_2 diminuent avec l'intensité de la lampe, ce qui doit défavoriser plus la réaction entre radicaux que celle entre radicaux et molécules. Nous n'observons pas une diminution des produits ci-dessus car les réactions (12) et (13) sont prépondérantes dans les conditions normales.

IV - FORMATION DE LA TERTIOBUTYLAMINE

La tertiobutylamine est formée par la réaction :

$$NH_2 + (CH_3)_3 C \rightarrow (CH_3)_3 C NH_2 \qquad (11)$$

La réaction de dismutation est également possible :

$$NH_2 + (CH_3)_3\ C \rightarrow NH_3 + i\ C_4H_8 \qquad (\underline{18})$$

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que la formation de l'isobutène par cette réaction ne devait pas être importante. Toutefois, le rendement quantique de la tertiobutylamine étant lui-même relativement faible, il est difficile d'évaluer l'importance relative de ces deux réactions. On peut cependant remarquer, dans nos résultats, que les différentes courbes du rendement de l'isobutène suivent beaucoup mieux les courbes des octanes que celles de la tertiobutylamine (les courbes de la figure III-4, à ce point de vue, les plus nettes). Ceci peut montrer que i C_4H_8 est essentiellement issu des réactions (5), (7) et (9) et seulement pour une très faible part de la réaction (18).

Sauf dans le cas de conversions très élevées, nous n'avons jamais observé la formation de l'isobutylamine. Ceci se comprend si on considère, d'une part, le très faible rendement des radicaux $(CH_3)_2\ CH\text{-}CH_2$ et, d'autre part, le temps de rétention relativement élevé de l'isobutylamine sur notre colonne de carbowax qui rend la sensibilité de détection de ce produit d'autant plus faible.

Les variations du rendement de la tertiobutylamine avec les divers paramètres étudiés dans le chapitre précédent (Fig. III-2, III-3, III-4, III-5) s'interprètent très facilement en tenant compte des réactions (12) et (13) qui éliminent plus ou moins les radicaux NH_2. Le fait marquant de nos résultats est que l'on obtient un rendement relativement élevé pour $(CH_3)_3\ C\ NH_2$ lorsque NH_3 est en gros excès par rapport à i C_4H_{10}.

Il faut enfin remarquer, dans le bilan que nous avons fait au début de ce chapitre, que nous ne retrouvons pas, dans les produits finaux, tous les radicaux qui sont initialement formés, même si l'on tient compte des réactions (12) et (13). Ceci est certainement le point le plus important que nous n'avons pas expliqué dans cette étude. Seuls, une étude expérimentale plus fine et un examen plus approfondi des mécanismes nous permettraient d'éclaircir ce point.

- C O N C L U S I O N -

Une partie importante de notre travail a été consacrée au montage et à la mise au point des techniques de la photolyse en phase gazeuse qui n'existaient pas auparavant dans notre laboratoire. En plus de tous les systèmes de vide et d'analyse des gaz, nous avons construit une lampe monochromatique à vapeur d'iode, émettant une raie relativement intense à 2062 Å.

Nous avons décrit une première étude photochimique sur la photolyse de l'ammoniac en présence d'isobutane agissant comme capteur d'atomes d'hydrogène. Nous avons confirmé, en premier lieu, que la dissociation de l'ammoniac irradié à cette longueur d'onde, c'est-à-dire dans sa première bande d'absorption, se fait exclusivement par la réaction :

$$NH_3 \xrightarrow{h\nu\ (2062\ \text{Å})} NH_2\ (\tilde{X})\ (^2B_1) + H$$

le rendement quantique de cette réaction étant très proche de l'unité.

Nous avons déterminé les rendements quantiques des différents produits de la réaction et étudié leurs variations en fonction de divers paramètres. Malgré certaines imprécisions sur les mesures, nous avons proposé un mécanisme réactionnel qui rend compte, d'une manière satisfaisante, des principaux points du phénomène. Nous avons pu également mesurer, bien qu'assez grossièrement, les rapports des constantes de vitesse d'attaque sur les atomes d'hydrogène primaires et tertiaire de l'isobutane pour les espèces H et NH_2.

Une des motivations initiales de cette étude était de rechercher les possibilités de fabrication d'amines par voie photochimique à partir de produits primaires simples. Dans cette optique, le système étudié

ici apparaît relativement favorable puisque nous n'avons noté que la formation d'une seule amine principale. De plus, nos résultats permettent de déterminer les conditions qui conduisent au meilleur rendement de l'amine.

Nous espérons améliorer cette étude par une analyse cinétique plus fine de l'ensemble des réactions. Il nous faudra, pour cela, obtenir une meilleure précision sur les résultats et, par conséquent, améliorer en particulier nos systèmes d'analyse. Par ailleurs, une lampe à éclair monochromatique à 2062 Å étant actuellement à l'étude au laboratoire, nous envisageons d'étudier cette réaction et d'autres réactions du même type, au moyen de la spectroscopie par éclair.

Notons enfin que ces recherches peuvent rejoindre celles concernant les réactions photochimiques ayant lieu dans l'atmosphère primitive entre l'ammoniac et d'autres composés simples. Ces réactions peuvent être à l'origine de la formation des premiers acides aminés qui sont les constituants essentiels des règnes végétaux et animaux.

---- oOo ----

- B I B L I O G R A P H I E -

1 - G. HERZBERG - Electronic spectra of Polyatomic Molecules - D.V. NOSTRAND Company Inc. (1966).

2 - MULLIKEN - J. Chem. Phys., 3, 506 (1935).

3 - K. WATANABE - Disc. Farad. Soc., 35, 158 (1963).

4 - S.W. LEIFSON - Astrophys. J., 63, 73 (1926).

5 - A.B.F. DUNCAN - Phys. Rev., 49, 822 (1935) ; 50, 700 (1936).

6 - A.D. WALSH et P.A. WARSOP - Trans. Farad. Soc., 57, 345 (1961).

7 - A.B.F. DUNCAN et G.R. HARRISON - Phys. Rev., 49, 211 (1936).

8 - A.E. DOUGLAS - Disc. Farad. Soc., 35, 158 (1963).

9 - A.E. DOUGLAS et J.M. HOLLAS - Can. Jour. Phys., 39-4, 479 (1961).

10 - H. OKABE et M. LENZI - J. Chem. Phys., 47-12, 5241 (1967).

11 - BONHOEFFER et FARKAS - Z. Physik. Chem., 134, 337 (1928).

12 - J.R. Mc NESBY, I. TAWAKA et H. OKABE - J. Chem. Phys., 36-3, 605 (1962).

13 - U. SCHURATH, W.E. GROTH et R.N. SCHINDLER - J. Phys. Chem. 72-11, 3914 (1968).

14 - K.D. BAYES, K.H. BECKER et K.H. WELGE - Z. Naturf. 17a, 676 (1962).

15 - H. NEUIMIN et A. TERENIN - Act. Physicochim. U.R.S.S., 5, 465 (1936).

16 - G. HERZBERG et D.A. RAMSAY - J. Chem. Phys., 20-1, 347 (1952).

17 - K. WATANABE et S.P. SOOD - Sci. Light, 14, 36 (1965).

18 - O. SCHNEPP et K. DRESSLER - J. Chem. Phys., 32-6, 1682 (1960).

19 - H.J. WELGE et A.O. BECKMAN - J. Am. Chem. Soc., 58, 2462 (1936).

20 - E. WARBURG - Sitzber. preuss. Akad. 746 (1911), 216 (1912).

21 - W. KUHN - J. Chim. Phys., 23, 51 (1926).

22 - E.O. WIIG et G.B. KISTIAKOWSKY - J. Am. Chem. Soc., 54, 1806 (1932).

23 - R.A. OGG Jr., P.A. LEIGHTON, F.W. BERGSTROM - J. Am. Chem. Soc., 56, 318 (1934).

24 - E.O. WIIG - J. Am. Chem. Soc., 59, 827 (1937) ; 57, 1559 (1935).

25 - S. SHIDA - Rev. Phys. Chem. Japan, 13, 12 (1939).

26 - W. GROTH et H.J. ROMMEL - Z. Phys. Chem. Neu. Folg, 45, 96 (1965).

27 - W.A. NOYES et P.A. LEIGHTON - Photochem. of Gases, Rienhold Pub. Corp. (1941).

28 - W. MUND, G. BERNARD, L. KAERTKEMEYER - Bull. Soc. Chim. Belg., 46, 211 (1937).

29 - MELVILLE - Trans. Farad. Soc., 139, 885 (1932).

30 - H.S. TAYLOR et J.C. JUNGERS - J. Chem. Phys., 2, 452 (1934).

31 - C.C. Mc DONALD, A. KAHN et H.E. GUNNING - J. Chem. Phys., 22-5, 908 (1954).

32 - J.R. Mc NESBY et H. OKABE - Adv. in Photochem. - Inters. Pub. 196 (1964).

33 - H. GESSER - J. Am. Chem. Soc. 77-2, 2626 (1955).

34 - G. FRANCIS - Ionization Phenomena in Gases - Butterworths, London (1960).

35 - S.C. BROWN - Introduction to electrical discharges in Gases - J.W. LEY and Sons, N.Y. (1966).

36 - W.L. FITE - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Nation. Meet., 11, 1 (1967).

37 - H.B. BROIDA et M.W. CHAPMAN - Anal. Chem., 30, 2049 (1958).

38 - C.C. KIESS et C.H. CORLISS - J. Res. Nat. Bur. Sta. 63 A, 1 (1959).

39 - C.E. MOORE - Atomic Energy levels, Vol. III, Nat. Bur. Stom. Circu., 567 (1958).

40 - E. WARBURG - Z. Electrochem., 27, 314 (1916).

41 - R.A. FASS - J. Phys. Chem., 74, 5984 (1970).

42 - R.M. MARTIN et J.E. WILLARD - J. Chem. Phys., 40-10, 3007 (1964).

43 - G.W. WATT et J.D. CHRISP - Anal. Chem. 24, 2006 (1952).

44 - J.L. BRASH et R.A. BACK - Can. J. Chem., 43, 1778 (1965).

45 - W.J. MOORE et C.A. WALL - J. Chem. Phys., 17-12, 1725 (1949).

46 - M.H. HANES et E.J. BAIR - J. Chem. Phys., 38-3, 672 (1963).

47 - S. GORDON, W. MULAC et P. NANGIA - J. Phys. Chem., 75-14, 2087 (1971).

48 - G.C. RAPPE, R.C. REID et M.W.P. STRANDBERG - J. Phys. Chem. 74-17, 3176 (1970).

49 - M. SCHIAUELLO et G.G. VOLPI - J. Chem. Phys., 38-3, 672 (1963).

50 - BODDY et ROBB - Proc. Roy. Soc., 249 A, 547 (1959).

51 - METCALFE et TROTMAN-DICKENSON - J. Chem. Soc., 5072 (1960).

--- oOo ---

Vu et Approuvé

Bordeaux, le 7 décembre 1971

Pour le Président de l'Université de BORDEAUX I

le Premier Vice-Président

M. RIMPAULT